

Министерство образования и науки РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(ФГБОУ ВО «АмГУ»)

ХИМИЯ

сборник учебно-методических материалов

для направления подготовки 20.03.01 – Техносферная безопасность

Благовещенск, 2017

*Печатается по решению
редакционно-издательского совета
инженерно-физического факультета
Амурского государственного
университета*

Составитель: Т.А. Родина

Химия: сборник учебно-методических материалов для направления подготовки 20.03.01. – Благовещенск: Амурский гос. ун-т, 2017.

© Амурский государственный университет, 2017

© Кафедра химии и естествознания, 2017

© Т.А. Родина, составление

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
Краткое содержание теоретического материала.....	5
Методические рекомендации к лабораторным занятиям.....	85
Методические рекомендации к практическим занятиям.....	102
Методические указания для самостоятельной работы.....	107

ВВЕДЕНИЕ

Целью изучения дисциплины является формирование у студентов целостного естественнонаучного мировоззрения, развитие химического мышления, необходимого при решении физико-химических проблем обеспечения безопасности жизнедеятельности.

Задачами дисциплины являются:

- изучение основных химических явлений;
- овладение фундаментальными понятиями, законами и теориями химии, углубление и систематизация химических знаний;
- овладение методами и приемами решения конкретных задач из различных областей химии;
- формирование навыков проведения химического эксперимента;
- формирование способности использовать химические знания для решения прикладных задач учебной и профессиональной деятельности.

В процессе освоения дисциплины студент формирует и демонстрирует следующие общекультурные и профессиональные компетенции:

способность к абстрактному и критическому мышлению, исследованию окружающей среды для выявления ее возможностей и ресурсов, способность к принятию нестандартных решений и разрешению проблемных ситуаций (ОК-11);

способность принимать участие в научно-исследовательских разработках по профилю подготовки: систематизировать информацию по теме исследований, принимать участие в экспериментах, обрабатывать полученные данные (ПК-20);

способность использовать законы и методы математики, естественных, гуманитарных и экономических наук при решении профессиональных задач (ПК-22);

способность применять на практике навыки проведения и описания исследований, в том числе экспериментальных (ПК-23).

В результате освоения дисциплины обучающийся должен демонстрировать следующие результаты образования:

- 1) Знать: основные понятия, законы и модели химических систем, реакционную способность веществ; основные понятия, законы и модели коллоидной и физической химии; свойства основных видов химических веществ и классов химических объектов (ОК-11, ПК-20, ПК-22, ПК-23).
- 2) Уметь: проводить расчеты концентрации растворов различных соединений, определять изменение концентраций при протекании химических реакций, определять термодинамические характеристики химических реакций и равновесные концентрации веществ (ОК-11, ПК-20, ПК-22, ПК-23).
- 3) Владеть: методами предсказания протекания возможных химических реакций и управления их кинетикой (ОК-11, ПК-20, ПК-22, ПК-23).

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА

АМУ, основные химические понятия и законы, классификация и номенклатура неорганических соединений

Материя – это философская категория для обозначения объективной реальности, которая дана человеку в его ощущениях, которая копируется, фотографируется, отображается этими ощущениями, существуя независимо от них. Виды материи: вещество и поле. Материя существует в движении. Формы движения материи: механическая, физическая, химическая, биологическая и социальная. Каждый вид движения материи изучает соответствующая наука. Химическую форму движения материи изучает химия. **Химия** – наука о веществах, их свойствах, строении и методах получения. Предметом изучения химии являются химические элементы и их соединения. **Химический элемент** – это совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра. **Химическое вещество** – это совокупность ионов, атомов или молекул, имеющих определенный качественный и количественный состав и границу раздела с другим веществом. Химические вещества могут находиться в трех агрегатных состояниях: газообразном, жидком и твердом. Любое вещество не является чем-то сплошным, а состоит из частиц, т.е. имеет прерывное или дискретное строение. Принцип дискретности лежит в основе атомно-молекулярного учения (АМУ), выдающаяся роль в развитии которого принадлежит М.В. Ломоносову (1741 г.). **Основные положения атомно-молекулярного учения:**

1. Все вещества состоят из молекул, атомов или ионов. **Молекула является мельчайшей частицей вещества, сохраняющей его химические свойства.**

2. Молекулы находятся в постоянном движении. С повышением температуры скорость движения молекул увеличивается.

3. Молекулы различных веществ различаются размерами, массой, строением и химическими свойствами.

4. Молекулы могут состоять как из атомов одного элемента (простые вещества), так и из атомов разных элементов (сложные вещества).

5. **Атомами называют мельчайшие частицы химического элемента, сохраняющие его химические свойства.** Атомы нельзя разложить химическим путем.

Атомные и молекулярные массы выражают в относительных единицах. В 1961 г принята единая шкала относительных атомных масс, которые измеряют в атомных единицах массы (а.е.м.). За одну **атомную единицу массы** принимают 1/12 часть массы атома изотопа ^{12}C (1 а.е.м. = $1,6605 \cdot 10^{-27}$ кг). **Относительная атомная масса** (A_r) – это масса атома, выраженная в атомных единицах массы. **Относительная молекулярная масса** (M_r) – это масса молекулы, выраженная в атомных единицах массы.

Наряду с единицами массы и объема в химии используется единица количества вещества – моль. **Моль** (n , ν) – это количество вещества, содержащее столько молекул, атомов, ионов или других структурных единиц, сколько атомов содержится в 12 граммах изотопа углерода ^{12}C . Количество частиц в одном моле любого вещества одинаково и равно $6,02 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$ (постоянная Авогадро). Масса одного моля вещества называется его **молярной массой**. Она равна отношению массы вещества к его количеству: $M = m/\nu$ (г/моль).

Для веществ в газообразном состоянии удобнее пользоваться **молярным объемом** – это объем, который занимает 1 моль газообразного вещества при нормальных условиях (н.у.): $V_m = V/\nu$ (л/моль). Нормальными считаются условия, если $p = 101,325$ кПа, $t = 0^\circ\text{C}$. Так как в 1 моль вещества содержится постоянное число частиц, то любое газообразное вещество при н.у. будет занимать один и тот же объем: $V_m = 22,4$ л/моль.

Химические элементы, входящие в состав соединений, находятся в определенных и постоянных отношениях. Взаимодействие элементов в определенных количественных соотношениях происходит в соответствии с законом эквивалентов. **Закон эквивалентов** имеет несколько формулировок:

- Если массы двух элементов реагируют без остатка с одной и той же массой третьего вещества, то они реагируют без остатка и между собой.
- Количества эквивалентов всех веществ в реакции одинаковы.

- Вещества реагируют между собой в эквивалентных соотношениях.

Эквивалентом элемента называется такое его количество, которое в химической реакции может замещать или присоединять 1 моль атомов водорода или 1/2 моль атомов кислорода. Количество эквивалентов – $n_{\text{Э}}$ – есть количество вещества и выражается в молях. В любой химической реакции, согласно закону эквивалентов, количества эквивалентов веществ равны.

Масса одного эквивалента вещества (г/моль) называется его **молярной массой эквивалента** $M_{\text{Э}}$. Она равна отношению массы вещества к количеству эквивалентов $M_{\text{Э}} = m/n_{\text{Э}}$. Молярная масса эквивалента вещества может быть найдена по **фактору эквивалентности** – $f_{\text{ЭКВ}}$, который показывает, какая часть реальной молекулы вещества соответствует одному эквиваленту.

Кроме величины молярной массы эквивалента удобно использовать величину **молярного объема эквивалента**, $V_{\text{Э}}$ – это объем, который занимает при данных условиях 1 эквивалент газообразного вещества. Молярный объем эквивалента равен произведению молярного объема на фактор эквивалентности $V_{\text{Э}} = V_m \cdot f_{\text{ЭКВ}}$.

Количество неорганических соединений огромно. Современная система классификации делит их на две большие группы – простые и сложные.

Простыми называются вещества, состоящие из атомов только одного элемента: сера, кислород, углерод, магний, железо и др. Простые вещества классифицируются на металлы и неметаллы. К типичным металлам относятся щелочные и щелочноземельные элементы, большинство элементов побочных подгрупп.

К неметаллам относятся водород, бор, углерод, кремний, азот, фосфор, мышьяк, кислород, сера, селен, теллур, галогены и инертные газы.

Сложные вещества состоят из атомов разных химических элементов. Их можно разделить по составу на 4 класса: оксиды, гидроксиды, кислоты и соли.

Строение атома, периодический закон и химическая связь

Долгое время в науке господствовало мнение, что атомы неизменны и неделимы. Однако в конце XIX века были сделаны открытия, которые свидетельствовали о сложном строении атома и о возможности их взаимопревращений. К ним относятся открытие явления радиоактивности в 1896 г. французским физиком А. Беккерелем и открытие электрона английским физиком Дж. Томсоном в 1897 г. Эти открытия послужили основанием для глубокого теоретического и экспериментального изучения строения атома.

Первая модель атома была предложена **Томсоном** в 1903 г., согласно которой атом представляет собой сферу положительного заряда, внутри которой равномерно распределены электроны («пудинг с изюмом»). Позднее, в 1909 г. американский ученый Р.Э. Милликен определил заряд электрона и вычислил его массу. Заряд электрона $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл – это наименьший в природе отрицательный заряд. Масса электрона $m_e = 9,1095 \cdot 10^{-28}$ г, что в 1837 раз меньше массы атома водорода.

Для проверки модели Томсона в 1910 г. в лаборатории известного английского физика **Э. Резерфорда** были проведены опыты по рассеянию α -частиц. На основании полученных данных он в 1911 г. предложил планетарную модель атома, согласно которой атом состоит из положительно заряженного ядра и вращающихся вокруг него электронов. Положительный заряд ядра нейтрализуется суммарным отрицательным зарядом электронов, так что в целом атом электронейтрален. Возникающая в результате вращения электронов центробежная сила уравновешивается силой электростатического притяжения электронов к ядру. Размеры ядра очень малы по сравнению с размерами атома: диаметр атома – величина порядка 10^{-8} см, а диаметр ядра – порядка 10^{-12} – 10^{-13} см. Вся масса атома практически сосредоточена в ядре, поэтому его плотность очень велика – порядка 10^{14} г/см³. Развитая Резерфордом модель атома стала крупным шагом в познании строения атома. Однако в некоторых случаях она противоречила экспериментальным фактам. Модель не могла объяснить устойчивость атомов и линейчатый характер их спектров.

Выдающийся датский физик **Н. Бор** преодолел недостатки, свойственные планетарной модели. Он использовал представления Резерфорда и созданную немецким физиком **М. Планком**

(1900 г.) квантовую теорию для создания в 1913 г. теории атома водорода и первой квантовой модели атома. Теория Бора может быть представлена в виде трех постулатов:

1. Электрон в атоме вращается вокруг ядра только по определенным стационарным орбитам.
2. Находясь на стационарной орбите, электрон не излучает и не поглощает энергию.
3. Излучение и поглощение энергии происходит при переходе электрона с одной стационарной орбиты на другую.

Количество поглощенной или излученной энергии можно рассчитать по уравнению Планка: $\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$, где E_2 и E_1 – энергии электрона на соответствующих орбитах, h – постоянная Планка ($h = 6,625 \cdot 10^{-34}$ Дж•с), ν – частота излучения. Бор рассчитал радиус орбиты электрона $r = 0,529n^2 \text{ \AA}$, где n – номер орбиты. Энергия электрона также зависит от номера орбиты и равна $E = -13,6/n^2$ эВ. Модель Бора объяснила устойчивость атома и линейчатый характер его спектра. Теоретический спектр, рассчитанный для атома водорода, полностью совпал с экспериментальным. Но теория оказалась применима только для атома одного элемента – водорода. Попытки приложить ее к спектру даже такого простого атома, как атом гелия, привели к полной неудаче. Поэтому теория Бора должна была уступить место новым воззрениям, учитывающим волновые свойства элементарных частиц.

В 1924 г. французский ученый **Л. де Бройль** обосновал двойственную природу элементарных частиц, в частности электрона. Распространив идею Эйнштейна о двойственной природе света на вещество, де Бройль постулировал, что поток электронов наряду с корпускулярным характером обладает и волновыми свойствами. При этом справедливо соотношение $\lambda = h/mV$, где λ – длина волны, h – постоянная Планка, m и V – масса и скорость частицы. Предположение де Бройля в дальнейшем подтвердилось экспериментально. В 1927 г. американские ученые Джермер и Девиссон обнаружили дифракционную картину для электронов, при этом длина волны, найденная экспериментально, полностью совпала с длиной волны, вычисленной по уравнению де Бройля.

Исходя из учения о корпускулярно-волновой природе элементарных частиц, в 1927 г. была разработана теория движения микрочастиц – волновая механика, которая привела к созданию квантово-механической модели атома. Представления квантовой механики базируются на принципе неопределенности **В. Гейзенберга** (1927 г.) и волновом уравнении **Э. Шредингера** (1927 г.). Волновое уравнение Шредингера играет в квантовой механике ту же роль, что и законы Ньютона в классической механике. Состояние электрона в атоме описывается волновой функцией Ψ . Квадрат волновой функции Ψ^2 имеет определенный физический смысл – характеризует вероятность нахождения частицы в данном пространстве вокруг ядра. Квантовая механика показывает, что электрон может находиться в любой точке атома, но вероятность его нахождения в различных областях пространства не одинакова. Он чаще бывает в одних местах и реже в других. Поэтому вместо термина «орбита» используют понятие «**атомной орбитали**» (АО), под которой понимают совокупность положений электрона в атоме, где вероятно его нахождение. Для графического изображения электронного облака чаще используют полярные диаграммы, представляющие квадрат волновой функции.

Решение уравнения Шредингера приводит к появлению квантовых чисел, которые характеризуют состояние электрона в атоме и важны для понимания свойств веществ и природы химической связи.

1. Главное квантовое число.

Главное квантовое число n определяет наиболее вероятное удаление электрона от ядра. Электроны с одинаковым значением n образуют энергетический уровень. Главное квантовое число принимает целочисленные значения, каждому из которых соответствует буквенное обозначение:

$$n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$$

$$K, L, M, N, O, P, Q$$

Главное квантовое число определяет размер атомной орбитали и энергию электрона на энергетическом уровне.

2. Орбитальное (побочное, азимутальное) квантовое число.

Орбитальное квантовое число l определяет величину орбитального момента импульса электрона. Электроны с одинаковым значением l образуют энергетический подуровень. Орбитальное квантовое число принимает значения от 0 до $(n-1)$, каждому значению соответствует буквенное обозначение:

$$l = 0, 1, 2, 3, 4, 5$$

s, p, d, f, g, h

Орбитальное квантовое число характеризует форму электронного облака (рис. 1) и энергию электрона на энергетическом подуровне.

3. Магнитное квантовое число.

Магнитное квантовое число m_l характеризует поведение электронов во внешнем магнитном поле. Оно принимает целочисленные значения от $-l$ до $+l$, включая 0. Магнитное квантовое число определяет ориентацию атомных орбиталей в пространстве и количество атомных орбиталей в пределах энергетического подуровня.

4. Спиновое квантовое число.

Спиновое квантовое число m_s (S) характеризует собственный момент импульса электрона. Упрощенно можно сказать, что электрон вращается вокруг своей оси по часовой стрелке или против часовой стрелки. Поэтому спиновое квантовое число принимает только два значения, соответствующих направлениям движения: $-1/2$ и $+1/2$.

Таким образом, четыре квантовых числа полностью определяют состояние электрона в атоме.

Если атом не подвергается никаким внешним воздействиям, то его электроны находятся в таких состояниях, в которых их энергия минимальна. Состояние с минимальной энергией называется основным состоянием атома. При поглощении атомом энергии один или несколько его электронов могут перейти на более высокий энергетический уровень. В этом случае атом становится возбужденным. В возбужденном состоянии атом находится очень короткое время, после чего электрон переходит на более низкий уровень энергии и атом снова переходит в нормальное состояние.

Правила заполнения атомных орбиталей.

Заполнение атомных орбиталей в невозбужденном состоянии подчиняется следующим правилам.

1. Принцип наименьшей энергии.

Из всех возможных состояний электрон переходит в то, которому соответствует наименьшая энергия. Этому состоянию соответствуют следующие значения квантовых чисел: $n = 1, l = 0, m = 0, S = 1/2$. Но все электроны атома не могут находиться в этом состоянии одновременно. Распределение электронов по возможным энергетическим состояниям определяется принципом Паули.

2. Принцип Паули.

В атоме не может быть двух электронов, у которых все четыре квантовых числа были бы одинаковы. Это значит, что если у двух электронов одинаковы n, l и m ($n = 1, l = 0, m = 0$), то спины у них должны быть противоположны – $S = -1/2$ и $S = +1/2$. Отсюда следует, что на одной атомной орбитали не может находиться более двух электронов с противоположными спинами. Исходя из принципа Паули, можно определить емкость энергетических уровней и подуровней. Так, на s-подуровне может разместиться 2 электрона; на p-подуровне – 6 электронов; на d-подуровне – 10 электронов и на f-подуровне – 14 электронов. Максимальное число электронов на энергетическом подуровне равно $2(2l + 1)$, а максимальное число электронов на энергетическом уровне равно $2n^2$.

3. Правило Хунда.

Наиболее устойчивому состоянию атома соответствует такое распределение электронов в пределах энергетического подуровня, при котором их суммарный спин максимальный. При заполнении p-, d-, f-подуровней электроны размещаются на атомных орбиталях сначала по одному, и только при отсутствии свободных орбиталей – по второму.

4. Правило Клечковского.

Заполнение атомных орбиталей происходит в порядке увеличения суммы главного и орбитального квантовых чисел ($n+l$). При равенстве суммы ($n+l$) заполнение атомных орбиталей происходит в направлении увеличения значения главного квантового числа. Без учета «провала» электронов последовательность заполнения атомных орбиталей по мере возрастания их энергии, следующая:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 5d < 4f < 6p < 7s < 6d < 5f < 7p$$

Пользуясь этой последовательностью, можно составить электронную формулу любого атома.

Периодический закон химических элементов был открыт русским ученым **Д.И. Менделеевым** 1 марта 1869 г. Д.И. Менделеев расположил известные тогда химические элементы в таблице, получившей название Периодической системы, в порядке возрастания их атомных масс. Периодический закон, сформулированный Менделеевым, звучал следующим образом: *свойства химических элементов, а также свойства простых и сложных тел, образованных ими, находятся в периодической зависимости от атомных весов элементов*. Однако в 1913 году английский ученый **Мозли** сделал важное открытие, которое привело к совершенствованию периодического закона. Мозли обнаружил, что длины волн главных линий рентгеновского спектра закономерно изменяются от одного элемента к другому. Расставив все элементы в ряд соответственно длинам волн линий спектра, Мозли присвоил каждому элементу порядковый номер. При этом положение элементов в периодической системе не изменилось, а порядковый номер совпал с зарядом ядра атома элемента. Это открытие привело к появлению современной формулировки периодического закона.

Свойства химических элементов, а также свойства их соединений, находятся в периодической зависимости от зарядов их атомных ядер.

Периодическая система состоит из 7 периодов и 8 групп. **Периоды** – это горизонтальные ряды, каждый из которых (кроме первого) начинается щелочным металлом и заканчивается благородным газом. Первый, второй и третий периоды называются малыми. В первом периоде расположено 2 элемента, а во втором и третьем – по 8 элементов. Остальные периоды большие. В четвертом и пятом периоде располагается по 18 элементов, в шестом – 32 элемента, седьмой период не закончен. **Группы** – это вертикальные столбцы, в которых располагаются элементы со сходными химическими свойствами. Каждая группа делится на две подгруппы – главную и побочную. В главной подгруппе находятся элементы как малых, так и больших периодов, а в побочной – только элементы больших периодов.

Положение химических элементов в периодической системе связано со строением их атомов и порядком заполнения атомных орбиталей. Начало периода совпадает с началом заполнения нового электронного уровня. Каждый период заканчивается благородным газом, у которого (кроме гелия) наружный слой состоит из 8 электронов и имеет электронную конфигурацию ns^2np^6 . Элементы главных и побочных подгрупп отличаются по заполнению электронных подуровней.

У элементов главных подгрупп I и II групп последними заполняются атомные s-орбитали внешнего электронного уровня, т.е. ns-орбитали. Эти элементы называются **s-элементами** или элементами s-электронного семейства.

У элементов главных подгрупп с III по VIII группу последними заполняются атомные p-орбитали внешнего электронного уровня, т.е. np-орбитали. Эти элементы называются **p-элементами** или элементами p-электронного семейства.

У элементов побочных подгрупп всех групп последними заполняются атомные d-орбитали предвнешнего электронного уровня, т.е. (n-1)d-орбитали. Эти элементы называются **d-элементами** или элементами d-электронного семейства.

У элементов второй побочной подгруппы III группы (лантаноиды и актиноиды) последними заполняются атомные f-орбитали еще более глубокого (n-2) энергетического уровня, т.е. (n-2)f-орбитали. Эти элементы называются **f-элементами** или элементами f-электронного семейства.

Положение химических элементов в периодической системе определяет их свойства. В зависимости от заряда ядра периодически изменяются такие характеристики элементов, как атомный радиус, энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность.

Атомный радиус – это расстояние от центра атома до наружного электронного слоя. Измеряется в нанометрах, нм ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$). В периодах с ростом заряда ядра сила притяжения электронов к ядру возрастает, а количество электронных слоев остается неизменным. Поэтому в периодах слева направо атомные радиусы уменьшаются. В группах сверху вниз с ростом заряда ядра возрастает количество электронных слоев и атомные радиусы увеличиваются.

Энергия ионизации – это количество энергии, которое необходимо затратить, чтобы оторвать электрон от нейтрального атома и превратить атом в положительно заряженный ион. Измеряется в кДж/моль. В периодах слева направо энергия ионизации увеличивается, а в группах сверху вниз – уменьшается.

Сродство к электрону – это количество энергии, которое выделяется при присоединении электрона к нейтральному атому с превращением атома в отрицательно заряженный ион. Измеряется в кДж/моль. В периодах слева направо сродство к электрону увеличивается, а в группах сверху вниз – уменьшается.

Электроотрицательность – это способность атома притягивать к себе электроны. Мерой электроотрицательности служит полусумма энергии ионизации и сродства к электрону. Чем больше величина электроотрицательности, тем легче атом элемента притягивает к себе электроны. В периодах величина электроотрицательности увеличивается слева направо, а в группах уменьшается сверху вниз.

Химическая связь – это результат взаимодействия атомов, которое приводит к образованию устойчивой многоатомной системы: молекулы, иона или кристалла.

Химическая связь характеризуется длиной связи и энергией связи.

Длина связи – это расстояние между центрами взаимодействующих атомов. Измеряется в нм. Длина связи зависит от природы атомов, их количества, порядка связи между атомами. В ряду однотипных соединений длина связи изменяется закономерно, что обусловлено закономерным изменением радиусов атомов в периодической системе:

Энергия связи – это количество энергии, которую необходимо затратить, чтобы разорвать связь. Измеряется в кДж/моль. Энергия связи – это мера ее прочности. Величина энергии химической связи колеблется от 100 до 1000 кДж/моль. Энергия связи зависит от природы атомов, их количества, порядка связи между атомами.

Основные виды химической связи: ковалентная, ионная, металлическая и водородная.

Ковалентная связь – это связь, образованная за счет общих электронных пар. При образовании химической связи происходит перекрывание орбиталей атомов, образующих связь. Одинарную химическую связь образуют два электрона с противоположными спинами, принадлежащие двум атомам. В результате перекрывания АО между ядрами образуется область с повышенной электронной плотностью, что приводит к притяжению ядер и, соответственно, к понижению энергии системы, т.е. к образованию химической связи. Таким образом, химическая связь является двухцентровой и двухэлектронной. Чем сильнее перекрываются АО, тем прочнее связь. Поэтому связь образуется той орбиталью атома, которая сильнее перекрывается орбиталью другого атома, и в том направлении, в котором перекрывание атомных орбиталей максимально.

Рассматривают два механизма образования ковалентной связи – обменный и донорно-акцепторный. Обменный механизм рассматривает образование общей электронной пары из неспаренных электронов двух атомов. По донорно-акцепторному механизму общая электронная пара образуется за счет неподеленной электронной пары (НЭП) одного атома – донора, и вакантной атомной орбитали другого атома – акцептора.

Ковалентная связь характеризуется свойствами: полярность, кратность, поляризуемость, насыщаемость, направленность.

1. **Полярность связи** – это асимметрия в распределении электронной плотности. Ковалентная связь может быть полярной и неполярной. Связь между атомами одного и того же элемента всегда неполярна, так как электронное облако общей электронной пары распределено симметрично относительно двух ядер (Cl_2 , H_2 , N_2 и др.). Смещение электронной плотности общей электронной пары происходит вследствие разной электроотрицательности элементов. Атом

элемента с большей электроотрицательностью сильнее притягивает к себе общую электронную пару, в результате чего электронная плотность распределяется несимметрично.

2. **Кратность связи** (порядок связи) – это число общих электронных пар, образующих данную связь. Химическая связь, образованная одной электронной парой, называется простой, одинарной или σ -связью. σ -Связи образуются при перекрывании атомных орбиталей: s-s, p_Z-p_Z, s-p_Z, s-d_Z², p_Z-d_Z², d_Z²-d_Z².

Химическая связь, осуществляемая более чем одной электронной парой, называется кратной. Кратная связь может быть двойной, тройной, иметь более высокую или даже дробную кратность. Кратная связь состоит из σ -связи, π -связей и иногда δ -связей. π -Связь образуется по обе стороны линии σ -связи при боковом перекрывании p- или d-орбиталей: p_X-p_X, p_Y-p_Y, p_X-d_{XZ}, p_Y-d_{YZ}, d_{XZ}-d_{XZ}, d_{YZ}-d_{YZ}. Максимальное число π -связей равно двум. Они располагаются во взаимно перпендикулярных плоскостях. Кроме π -связей в кратную связь могут входить δ -связи, которые образуются при перекрывании орбиталей: d_{X²-Y²}-d_{X²-Y²}, d_{XY}-d_{XY}. Максимальное число δ -связей между двумя атомами равно двум.

3. **Поляризуемость** – это свойство ковалентной связи становиться полярной под действием внешнего электрического поля. Поляризующим действием обладают ионы или полярные молекулы. Поляризуемость π -связи выше, чем σ -связи. Поляризуемость зависит главным образом от энергии внешних электронов (чем выше энергия, тем выше поляризуемость), а также от числа электронов в атоме. Чем больше электронов в атоме, тем поляризуемость выше. Поэтому атомы d-элементов и атомы p-элементов с заполненным d-подуровнем обладают высокой поляризуемостью.

4. **Насыщаемость**. Это свойство характеризует способность атома элемента образовывать определенное количество связей. Вследствие насыщаемости связи молекулы имеют определенный состав и существуют в виде дискретных частиц. Способность атома образовывать связи с определенным числом атомов другого элемента характеризуется валентностью. С позиций МВС значение валентности соответствует числу ковалентных связей, которые образует атом. При образовании связи по обменному механизму валентность определяется числом неспаренных электронов. Однако число неспаренных электронов может увеличиваться в результате перехода атома в возбужденное состояние. Кроме обменного механизма образование ковалентных связей возможно и по донорно-акцепторному механизму. Поэтому максимальная валентность, проявляемая атомом элемента, складывается не только из числа неспаренных электронов, но и из числа вакантных атомных орбиталей и числа неподеленных электронных пар. Так, максимальная валентность атома азота равна четырем и обусловлена наличием трех неспаренных электронов и одной неподеленной электронной пары. В общем, максимальная валентность для элемента данного периода равна n^2 , где n – номер периода.

5. **Направленность**. Так как атомные орбитали, образующие химическую связь, определенным образом направлены в пространстве, то химическая связь также обладает направленностью. Угол между направлениями связей называется валентным углом. Благодаря направленности связи и разнообразным значениям валентных углов, молекулы веществ характеризуются определенным пространственным строением и имеют различную геометрическую форму: линейную, треугольную, ромбическую, пирамидальную и т.д. Различное пространственное строение частиц и характерные значения валентных углов можно объяснить с позиций теории гибридизации атомных орбиталей. Теория гибридизации была предложена в 1931 г. американским ученым Л. Полингом.

Гибридизация – процесс выравнивания атомных орбиталей по форме и по энергии. В результате образуются гибридные атомные орбитали одинаковой формы и энергии, при этом их симметрия по сравнению с исходными орбиталями уменьшается. Процесс гибридизации требует затрат энергии, но они компенсируются выигрышем в энергии за счет образования более прочных связей при участии гибридных орбиталей. Гибридные орбитали располагаются в пространстве таким образом, чтобы отталкивание между ними было минимальным. В гибридизации принимают участие атомные орбитали, близкие по энергии, как правило, одного уровня (могут участвовать d-орбитали предвнешнего уровня). Число образующихся гибридных орбиталей равно числу

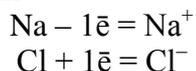
исходных атомных орбиталей. Существует множество типов гибридизации, остановимся на рассмотрении трех из них – sp , sp^2 , sp^3 .

При sp -гибридизации в гибридизации участвуют одна s - (в форме шара) и одна p -орбиталь (в форме правильной объемной восьмерки). В результате образуются две гибридных sp -орбитали в форме неправильной восьмерки, расположенные друг к другу под углом 180° . Такой тип гибридизации характерен для линейных молекул $BeCl_2$, $ZnCl_2$, $CdCl_2$, $HgCl_2$ и др.

При sp^2 -гибридизации в гибридизации участвуют одна s - (в форме шара) и две p -орбитали (в форме правильной объемной восьмерки). В результате образуются три гибридных sp^2 -орбитали в форме неправильной восьмерки, расположенных под углом 120° . Такая тригональная гибридизация характерна для молекул BCl_3 , BF_3 .

При sp^3 -гибридизации в гибридизации участвуют одна s - (в форме шара) и три p -орбитали (в форме правильной объемной восьмерки). В результате образуются четыре гибридных sp^3 -орбитали в форме неправильной восьмерки, расположенных под углом $109^\circ 28'$. Такая тетраэдрическая гибридизация характерна для молекул CCl_4 , CH_4 , NH_3 .

Ионная связь возникает между атомами, сильно отличающимися по электроотрицательности, между типичными металлами и типичными неметаллами. Вследствие большой электроотрицательности атомов, электронная плотность в значительной степени смещается к более электроотрицательному атому, так что силы, действующие на частицы, можно приближенно считать электростатическими.



Конечным результатом взаимодействия является образование ионного кристалла, в котором катионы и анионы располагаются упорядоченно в узлах кристаллической решетки.

Соединений с ионным типом химической связи существует ограниченное количество. Это объясняется тем, что одноатомные катионы могут иметь заряд только +1 или +2 (так как энергии ионизации при отрыве третьего электрона очень велики). Одноатомные анионы могут иметь заряд только -1 (так как к отрицательному иону присоединить второй электрон невозможно, то одноатомные анионы с зарядом -2 и -3 не существуют). Поэтому ионные соединения образуют только щелочные и щелочноземельные металлы и галогены. Остальные соединения, образуемые металлами и неметаллами и рассматриваемые как ионные, характеризуются примесью ковалентного взаимодействия.

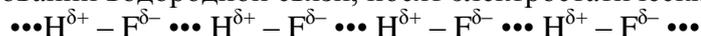
В отличие от ковалентной связи, ионная связь обладает ненаправленностью и ненасыщенностью. Ненаправленность ионной связи объясняется тем, что электрическое поле, создаваемое ионом, распространяется равномерно по всем направлениям. Причина ненасыщенности ионной связи в том, что электрическое поле данного иона действует на все ионы противоположного знака. Вследствие ненасыщенности и ненаправленности ионные соединения образуют не молекулы, а ионные кристаллы. Количество ионов противоположного знака, которые окружают данный ион в кристаллической решетке, называется координационным числом.

Металлическая связь – это химическая связь в металлах. В металлах небольшое количество электронов связывает большое число атомов и ионов, находящихся в узлах кристаллической решетки. Возможность свободного перемещения части электронов по всему объему металлического кристалла объясняет основные свойства металлов – металлический блеск, теплопроводность и электропроводность. Металлы являются электронодефицитными структурами с делокализованными связями, которые можно рассматривать с позиций метода молекулярных орбиталей. ММО в применении к кристаллу представляет собой зонную теорию кристаллов.

В кристалле из N атомов каждое атомное состояние расщепляется на N молекулярных состояний, образующих энергетическую зону. В пределах зоны различия в энергии состояний чрезвычайно малы, поэтому зону можно считать непрерывной. Переход электронов между состояниями одной зоны происходит легко. Зона, занятая валентными электронами, называется валентной зоной. Вакантная зона, расположенная по энергии выше валентной зоны, называется зоной проводимости. Между валентной зоной и зоной проводимости может располагаться запрещенная зона, в которой нет разрешенных уровней. Если ширина запрещенной зоны ΔE

превышает 3 эВ, кристалл является диэлектриком; если $\Delta E = 0,1 - 3$ эВ, кристалл является полупроводником. При отсутствии запрещенной зоны, т.е. при перекрывании валентной зоны и зоны проводимости, кристалл является проводником и обладает металлическими свойствами.

Водородная связь возникает между положительно поляризованным атомом водорода одной молекулы и сильно электроотрицательным элементом (F, O, N) другой молекулы. Таким образом, водородная связь является межмолекулярной. Атом водорода, связанный с электроотрицательным атомом, в значительной степени поляризован и поэтому может взаимодействовать с другим сильно электроотрицательным атомом, имеющим неподеленную электронную пару. Силы, действующие при образовании водородной связи, носят электростатический характер.



Энергия водородной связи невелика и составляет 8 – 40 кДж/моль. Это значительно меньше, чем энергия ковалентной связи. Но, так как количество водородных связей велико, они оказывают существенное влияние на свойства веществ. Вещества с водородными связями имеют высокие температуры кипения и плавления, хорошо растворимы в воде. Образование водородных связей характерно для воды, фтороводорода, жидкого аммиака. Водородные связи обеспечивают образование вторичной структуры белков, нуклеиновых кислот, повышают прочность полимерных материалов, химических волокон.

Межмолекулярные взаимодействия осуществляются благодаря действию между молекулами сил Ван-дер-Ваальса. Эти силы названы так потому, что впервые межмолекулярное взаимодействие стал учитывать голландский физик **Ван-дер-Ваальс** (1873 г.) для объяснения свойств газов и жидкостей. Силы Ван-дер-Ваальса начинают проявляться на расстоянии около 1 нм. По сравнению с химическими силами, это взаимодействие очень слабое. Межмолекулярное взаимодействие нейтральных частиц вещества (атомов, молекул) имеет электростатическую природу и заключается в электростатическом притяжении между полярными или неполярными частицами. Различают ориентационное, индукционное и дисперсионное взаимодействие в зависимости от особенностей молекул.

Ориентационное взаимодействие (диполь – диполь) осуществляется между полярными молекулами. Полярные молекулы ориентируются по отношению друг к другу так, что их разноименные полюса притягиваются.

Индукционное взаимодействие (диполь – индуцированный диполь) осуществляется между полярными и неполярными молекулами. Полярная молекула, создавая электрическое поле, поляризует неполярную молекулу, т.е. индуцирует диполь. Индуцированный диполь притягивается к соответствующему полюсу полярной молекулы.

Дисперсионное взаимодействие возникает в результате притяжения мгновенных диполей. Эти силы универсальны и проявляются для любых частиц. Мгновенные диполи возникают вследствие движения электронов в атомах и молекулах и обуславливают взаимное влияние частиц друг на друга.

Химическая термодинамика и кинетика

Химическая термодинамика изучает: переход энергии из одной формы в другую; энергетические эффекты, сопровождающие физические и химические процессы; возможность и направление самопроизвольного протекания процессов.

Объектом изучения термодинамики является термодинамическая **система** – это тело или группа тел, фактически или мысленно отграниченная от окружающей среды. Взаимодействие системы с внешней средой связано с передачей теплоты или совершением работы. В зависимости от характера такого взаимодействия различают системы:

- изолированные – не обмениваются с окружающей средой ни веществом, ни энергией;
- закрытые – не обмениваются с окружающей средой веществом;
- открытые – обмениваются с окружающей средой и веществом, и энергией.

Система может быть гомогенной и гетерогенной. Гомогенная система состоит из одной фазы, гетерогенная система состоит из нескольких фаз. **Фаза** – это часть системы, отделенная поверхностью раздела, и имеющая одинаковые физические свойства во всех ее точках.

Совокупность всех физических и химических свойств системы называется состоянием системы. Состояние системы характеризуется термодинамическими параметрами. Параметры, которые поддаются непосредственному измерению (интенсивные свойства системы, не зависящие от массы – температура, давление, плотность, концентрация и др.) называются *основными параметрами состояния*. Параметры, которые не поддаются непосредственному измерению (экстенсивные свойства, зависящие от массы – внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, термодинамические потенциалы) рассматриваются как *функции основных параметров состояния*.

Термодинамические параметры системы характеризуют лишь данное ее состояние, никак не отражая предшествующих состояний. Поэтому при переходе системы из одного состояния в другое, изменение ее свойств не зависит от пути процесса, а определяется лишь начальным и конечным ее состоянием.

Всякое изменение параметров состояния системы называется **процессом**. Все процессы, встречающиеся в природе можно разделить на самопроизвольные и несамопроизвольные. Самопроизвольными называются процессы, которые не требуют затрат энергии извне (например, переход теплоты от горячего тела к холодному). Несамопроизвольные процессы требуют для своего протекания затрат энергии извне.

Если самопроизвольный процесс протекает в изолированной системе, то он доходит до состояния равновесия. Под равновесным понимают такое состояние системы, которое не изменяется во времени и не поддерживается какими-либо внешними факторами. Равновесному процессу свойственны максимальная работа и обратимость. Обратимым называется равновесный процесс, при котором система может возвратиться в первоначальное состояние без каких-либо энергетических изменений в окружающей среде или в самой системе под влиянием бесконечно малой силы.

Любая термодинамическая система состоит из атомов и молекул, находящихся в непрерывном движении. Количественной характеристикой движения является энергия. **Внутренняя энергия** (U) характеризует общий запас энергии системы. Она включает все виды энергии движения и взаимодействия частиц, составляющих систему: кинетическую энергию движения молекул, энергию межмолекулярных взаимодействий, энергию химических связей, энергию внутриядерных сил – т.е. все виды энергии, кроме кинетической энергии системы, как целого, и потенциальной энергии ее положения. Величина внутренней энергии зависит от природы вещества, его массы и параметров состояния системы. Обычно внутреннюю энергию относят к 1 моль вещества и выражают в кДж/моль. Определение полного запаса внутренней энергии системы невозможно, так как нельзя перевести систему в состояние, лишенное внутренней энергии. Поэтому в термодинамике рассматривают изменение внутренней энергии (ΔU), которое представляет собой разность величин внутренней энергии системы в конечном и начальном состояниях:

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

Величину ΔU считают положительной, если внутренняя энергия системы при протекании процесса возрастает, и отрицательной – если убывает.

Передача энергии от системы к окружающей среде и обратно осуществляется в виде теплоты Q и работы A . **Теплота** – форма передачи энергии от части системы к другой вследствие хаотического движения частиц. Положительной называется теплота, которую система получает из окружающей среды, а отрицательной – которую передает в окружающую среду. **Работа** – форма передачи энергии в результате упорядоченного движения частиц под действием определенной силы. Если работа переходит в теплоту, то направленное, организованное движение молекул становится неупорядоченным.

Теплота и работа связаны с процессом, а не с состоянием системы, поэтому теплота и работа не являются функциями состояния и зависят от пути процесса.

Взаимосвязь между количеством теплоты, полученной или выделенной в процессе, количеством произведенной работы и изменением внутренней энергии устанавливает первый закон термодинамики, который связан с законом сохранения энергии.

Первый закон термодинамики имеет несколько формулировок:

- **Энергия изолированной системы постоянна.**

Если бы энергия изолированной системы могла увеличиваться без взаимодействия с окружающей средой, то можно было бы сконструировать вечный двигатель первого рода, т.е. машину, производящую работу без затрат энергии.

- **Вечный двигатель первого рода невозможен.**

Постоянство энергии изолированной системы не исключает возможность перехода одного вида энергии в другой. При таких переходах энергия не теряется и не создается вновь.

- **Энергия не исчезает бесследно и не создается из ничего, переход ее из одной формы в другую происходит в строго эквивалентных количествах.**

Если некоторая система за счет поглощения теплоты Q переходит из состояния 1 в состояние 2, то в общем случае эта теплота расходуется на изменение внутренней энергии системы ΔU и совершение работы против внешних сил A .

$$\Delta Q = \Delta U + A$$

Это уравнение является математическим выражением первого закона термодинамики. Для большинства систем единственная совершаемая работа – это работа расширения. Практическое значение имеет работа расширения газа, поэтому для изобарного процесса ($P = \text{const}$) $A = P\Delta V$, тогда

$$\Delta Q = \Delta U + P\Delta V = (U_2 - U_1) - P(V_2 - V_1) \text{ или} \\ \Delta Q = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

Величину $(U + PV)$ обозначают H и называют энтальпией. Тогда

$$\Delta Q = H_2 - H_1 = \Delta H$$

Таким образом, теплота, подведенная к системе при постоянном давлении, расходуется на изменение энтальпии.

Энтальпия, как и внутренняя энергия, является функцией состояния системы. Изменение энтальпии не зависит от пути процесса, а зависит только от начального и конечного состояния системы. Величину ΔH выражают в кДж/моль и принимают положительной, если при протекании процесса энтальпия системы возрастает. Энтальпия имеет важное значение в химии, так как большинство химических процессов протекают при постоянном давлении.

Количество теплоты, поглощаемой или выделяемой при протекании химической реакции, называется тепловым эффектом реакции. Тепловые эффекты реакций определяют как экспериментально, так и с помощью термохимических расчетов. Изучением тепловых эффектов химических процессов занимается термохимия. По тепловому эффекту химические реакции бывают экзотермические, протекающие с выделением теплоты, и эндотермические, протекающие с поглощением теплоты.

Для того, чтобы можно было сравнивать энергетические эффекты различных реакций, термохимические расчеты обычно относят к 1 моль вещества и условиям, принятым за стандартные: $P = 101 \text{ кПа}$, $T = 298 \text{ К}$. Энтальпии, измеренные при таких условиях, называют стандартными и обозначают ΔH_{298}° .

Химические уравнения, в которых указан тепловой эффект реакции, называются **термохимическими**. В термохимических уравнениях указывают фазовое состояние веществ. Тепловой эффект ΔH считают положительным для эндотермических процессов и отрицательным – для экзотермических процессов.

В основе термохимических расчетов лежит закон, сформулированный русским химиком **Г.И. Гессом** (1840 г.): тепловой эффект процесса зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов реакции, но не зависит от пути процесса. Закон Гесса справедлив для процессов, протекающих при постоянном давлении или постоянном объеме. Из закона Гесса вытекают два следствия:

1. Тепловой эффект реакции равен сумме теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta H_{\text{х.р.}} = \sum \Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{прод.}) - \sum \Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{исх.})$$

Под **теплотой образования**, $\Delta H_{\text{f}}^{\circ}$, понимают тепловой эффект реакции образования 1 моль вещества из простых веществ. Для многих веществ стандартные теплоты образования известны и

сведены в таблицы (табл. 4). Стандартные энтальпии образования простых веществ принимают равными нулю. Значения энтальпий образования позволяет расчетным путем установить энергетические эффекты различных процессов: растворения, фазовых переходов, диссоциации; энергию кристаллической решетки; энергию химической связи и др.

2. Тепловой эффект реакции равен сумме теплот сгорания исходных веществ за вычетом суммы теплот сгорания продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta H_{x.p.} = \Sigma \Delta H^{\circ}_c(\text{исх.}) - \Sigma \Delta H^{\circ}_c(\text{прод.})$$

Под **теплотой сгорания**, ΔH°_c , понимают тепловой эффект реакции сгорания 1 моль вещества до высших оксидов.

Большинство процессов представляют собой два одновременно происходящих явления: передачу энергии и изменение в упорядоченности расположения частиц. Частицам присуще стремление к беспорядочному движению, поэтому система стремится перейти из более упорядоченного состояния в менее упорядоченное. Количественной мерой беспорядка является **энтропия, S**.

Переход системы из менее упорядоченного состояния в более упорядоченное связан с уменьшением энтропии ($\Delta S < 0$). К таким процессам относятся конденсация, кристаллизация, образование осадка. При переходе системы из более упорядоченного в менее упорядоченное состояние энтропия системы возрастает ($\Delta S > 0$). Это происходит в процессах диссоциации, испарения, растворения, плавления.

Изменение энтропии в химических реакциях и в фазовых переходах вычисляют по закону Гесса:

$$\Delta S_{x.p.} = \Sigma \Delta S^{\circ}(\text{прод.}) - \Sigma \Delta S^{\circ}(\text{исх.})$$

Так же, как и энтальпии, энтропии принято относить к стандартным условиям, значения которых приведены в таблицах (табл. 4). Энтропия измеряется в Дж/(моль•К). Для простых веществ значение энтропии не равно нулю.

Возрастание энтропии в системе называется энтропийным фактором. Этот фактор проявляется тем выше, чем выше температура. Количественно энтропийный фактор можно оценить произведением $T\Delta S$.

Понижение энергии системы называют энтальпийным фактором. Количественно выражается через тепловой эффект ΔH .

В химическом процессе одновременно действуют оба этих фактора: стремление частиц объединиться за счет образования прочных связей, что приводит к уменьшению энтальпии; и стремление частиц разъединиться, что приводит к увеличению энтропии.

Суммарный эффект двух противоположных тенденций в процессах, протекающих при постоянном давлении и температуре, отражает изменение **энергии Гиббса, G** – изобарно-изотермический потенциал:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Характер изменения энергии Гиббса позволяет судить о принципиальной возможности или невозможности протекания самопроизвольного процесса. Условием принципиальной осуществимости процесса является уменьшение энергии Гиббса: $\Delta G < 0$. Чем больше химическое сродство реагентов, тем сильнее стремление к протеканию процесса, тем больше убыль ΔG . Увеличение энергии Гиббса, $\Delta G > 0$, свидетельствует о невозможности осуществления процесса в данных условиях. Если $\Delta G = 0$, то система находится в состоянии равновесия.

Таким образом, уменьшение энергии Гиббса является критерием протекания процесса, мерой химического сродства. Это движущая сила процесса. Чем меньше нуля ΔG , тем дальше система от состояния равновесия и тем более она реакционноспособна. Энергия Гиббса характеризует работоспособность системы, т.е. определяет ту часть энергии, которая в изобарно-изотермическом процессе превращается в работу.

В соответствие с уравнением Гиббса самопроизвольному протеканию процесса способствует уменьшение энтальпии и увеличение энтропии системы, когда $\Delta H < 0$, а $\Delta S > 0$. При других сочетаниях характера изменений энтальпии и энтропии возможность процесса определяет либо энтальпийный, либо энтропийный фактор.

Изменение энергии Гиббса, так же, как и изменение энтальпии и энтропии, не зависит от пути процесса и определяется по закону Гесса:

$$\Delta G_{x.p.} = \Sigma \Delta G^{\circ}_f(\text{прод.}) - \Sigma \Delta G^{\circ}_f(\text{исх.})$$

Стандартные энергии Гиббса образования веществ приведены в таблицах. Для простых веществ стандартные энергии Гиббса образования принимают равными нулю.

Как и любые другие процессы, химические реакции протекают во времени и поэтому характеризуются скоростью. Раздел химии, изучающий скорость химических реакций и факторы, влияющие на нее, называется химической кинетикой.

Химические реакции могут протекать в гомогенной или гетерогенной среде. Гомогенная реакция протекает во всем объеме системы равномерно, в то время как гетерогенная реакция протекает на поверхности раздела фаз.

Скоростью гомогенной реакции называется изменение количества вещества реагирующих веществ или продуктов реакции за единицу времени в единице объема:

$$U_{\text{ГОМ.}} = \Delta n / (V \cdot \Delta t)$$

Скоростью гетерогенной реакции называется изменение количества вещества реагирующих веществ или продуктов реакции за единицу времени на единице площади раздела фаз:

$$U_{\text{ГЕТ.}} = \Delta n / (S \cdot \Delta t)$$

Скорость химической реакции зависит от природы реагирующих веществ, концентрации веществ, давления, температуры, поверхности раздела фаз, катализатора.

Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ определяется **законом действующих масс** (Гульдберг, Вааге, 1867 г.): *скорость гомогенной химической реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведённых в степень их стехиометрических коэффициентов.*

Для реакции $aA + bB = dD$, математическое выражение закона действующих масс записывается: $U = k C_A^a C_B^b$.

Коэффициент пропорциональности, k , называется константой скорости реакции. **Константа скорости** равна скорости химической реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных 1 моль/л (физический смысл). Константа скорости зависит от температуры и природы реагирующих веществ, но не зависит от концентрации.

В отличие от гомогенных систем, где реакция протекает во всем объеме, в гетерогенных системах реакция протекает на поверхности реагирующих фаз. При этом концентрация твёрдой фазы не влияет на скорость реакции и не входит в выражение скорости.

Для гетерогенных реакций важное значение имеет степень раздробленности твердой фазы. Вещества, находящиеся в твердом или жидком состоянии, реагируют медленно вследствие малого контакта между ними. Этот контакт может быть увеличен путем диспергирования (дробления, измельчения) веществ. Чем меньше размеры частиц твердой фазы, тем больше поверхность раздела фаз и тем выше скорость гетерогенной реакции.

Скорость реакции зависит от температуры. Эта зависимость определяется эмпирическим **правилом Вант – Гоффа** (1884 г.): повышение температуры на каждые 10 градусов увеличивает скорость реакции в 2-4 раза:

$$U_2 = U_1 \cdot \gamma^{\Delta t/10}, \text{ где}$$

U_1 – скорость реакции при температуре t_1 ;

U_2 – скорость реакции при температуре t_2 ;

Δt – разность температур;

γ – температурный коэффициент

Температурный коэффициент показывает, во сколько раз увеличится скорость химической реакции при увеличении температуры на 10° .

Влияние температуры на скорость химической реакции объясняет теория активных столкновений (теория активации). Основные положения этой теории:

- не каждое столкновение приводит к акту химического взаимодействия;

- к химическому взаимодействию приводят только те столкновения, в которых участвуют частицы, обладающие энергией, необходимой для данного взаимодействия (энергией активации);
- при соударении частицы должны быть определенным образом ориентированы относительно друг друга.

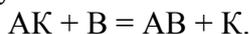
Энергия активации – это минимальная энергия взаимодействующих частиц, достаточная для того, чтобы все частицы вступили в химическую реакцию.

При повышении температуры увеличивается число активных молекул, способных к взаимодействию, и скорость реакции возрастает.

Однако, увеличить скорость реакции можно не только увеличив число активных частиц, но и снизив энергетический барьер на пути реакции. Это достигается применением специальных веществ – катализаторов.

Катализатором называется вещество, изменяющее скорость химической реакции, но остающееся химически неизменным в ее результате. Катализаторы, увеличивающие скорость реакции, называются положительными. Катализаторы, замедляющие реакции, называются отрицательными. Отрицательные катализаторы применяют для уменьшения скорости вредных реакций.

Снижение энергии активации процесса и увеличение скорости реакции под влиянием катализатора связано с изменением механизма реакции. Например, реакция $A + B = AB$, в присутствии катализатора идет по другому пути: $A + K = AK$,



Кроме того, катализатор влияет на пространственное расположение частиц и устраняет стерические препятствия на пути реакции.

В отличие от катализаторов, ингибиторы уменьшают скорость реакции, вступая во взаимодействие с каким-нибудь промежуточным веществом, и, тем самым препятствуют протеканию процесса.

Действие катализаторов (ингибиторов) специфично, они обладают высокой активностью, поэтому вводятся в реакцию в ничтожно малых количествах по отношению к массе реагирующих веществ.

Химические реакции бывают обратимыми и необратимыми. Необратимыми называются реакции, которые протекают только в одном направлении и до конца.

Большинство реакций являются обратимыми. Это процессы, в которых одновременно протекают две взаимно противоположные реакции – прямая и обратная. Такие реакции до конца не доходят и характеризуются установлением химического равновесия.

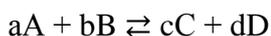
В самом начале процесса скорость прямой реакции максимальна, а скорость обратной вообще незаметна. По мере уменьшения концентрации исходных веществ, скорость прямой реакции уменьшается. Одновременно, по мере накопления продуктов прямой реакции, начинает развиваться обратная реакция. Через некоторое время наступает состояние, когда обе реакции – прямая и обратная – протекают с одинаковыми скоростями. Такое состояние системы называется **химическим равновесием**.

Концентрации всех веществ, которые устанавливаются при химическом равновесии, называются равновесными концентрациями.

Химическое равновесие имеет следующие особенности:

- динамический характер химического равновесия – прямая и обратная реакции не прекращаются, а протекают с равными скоростями;
- постоянство состояния химического равновесия во времени – при неизменных внешних условиях состав равновесной системы не меняется;
- подвижность равновесия – при изменении внешних условий происходит смещение химического равновесия, т.е. установление новых равновесных концентраций всех реагирующих веществ;
- возможность подхода к состоянию равновесия с двух сторон – как со стороны исходных веществ, так и со стороны продуктов реакции.

Представим обратимую реакцию в общем виде:



На основании закона действующих масс выразим скорость прямой и обратной реакций:

$$U_1 = k_1[A]^a[B]^b$$

$$U_2 = k_2[C]^c[D]^d,$$

где $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ – равновесные концентрации веществ.

При равновесии $U_1 = U_2$, а значит:

$$k_1[A]^a[B]^b = k_2[C]^c[D]^d$$

Т.к. k_1 и k_2 для данной системы являются величинами постоянными, их отношение также будет величиной постоянной. Обозначив $k_1/k_2 = K_C$, получим:

$$K_C = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

где: K_C – константа химического равновесия. Она зависит от природы реагирующих веществ и температуры, но не зависит от концентраций веществ. Константа равновесия показывает, во сколько раз скорость прямой реакции больше скорости обратной реакции, если концентрация исходных веществ и продуктов равны единице (1 моль/л). В этом физический смысл константы равновесия.

Константа химического равновесия обратимого процесса равна отношению произведения равновесных концентраций конечных продуктов к произведению равновесных концентраций исходных веществ, возведенных в степени, равные стехиометрическим коэффициентам перед формулами соответствующих веществ в уравнении химической реакции.

Смещение равновесия (усиление скорости прямой и обратной реакции) в зависимости от изменения внешних условий – концентрации реагирующих веществ, температуры, давления (в случае газовых реакций) в общем виде определяется **принципом Ле Шателье**: *если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказать какое-либо воздействие, то равновесие сместится таким образом, чтобы оказанное воздействие уменьшилось.*

Увеличение концентрации веществ приводит к смещению равновесия в сторону их расходования, а уменьшение концентрации веществ – в сторону их образования.

Изменение давления оказывает влияние только на вещества в газообразном состоянии. При повышении давления равновесие смещается в сторону уменьшения числа молей газообразных веществ, при понижении давления – в сторону увеличения числа молей газообразных веществ.

Изменение температуры влияет на реакции, сопровождающиеся тепловыми эффектами. Повышение температуры смещает равновесие в сторону эндотермического процесса, понижение температуры – в сторону экзотермического процесса.

Катализатор не вызывает смещения химического равновесия, а только ускоряет его наступление, т.к. одинаково ускоряет прямую и обратную реакции обратимого процесса.

Растворы, ГЭД

Растворы – это однородные гомогенные системы переменного состава, состоящие из двух или более компонентов. Растворы могут находиться в любом агрегатном состоянии: твердом, жидком или газообразном. Общим признаком для них является однофазность. Компонентами раствора являются растворитель и растворенное вещество, равномерно распределенное в растворителе в виде молекул, атомов или ионов. Под растворителем обычно понимают то вещество, агрегатное состояние которого совпадает с агрегатным состоянием всего раствора. Если агрегатное состояние веществ, составляющих раствор, одинаково, то растворителем считают то вещество, которого больше. Для растворов электролитов растворителем всегда считается вода, даже если ее очень мало. В целом понятие «растворитель» и «растворенное вещество» применимо к разбавленным растворам.

К концу XIX в. сформировались две противоположные точки зрения на природу растворов – физическая и химическая. Согласно физической теории (С. Аррениус, В. Оствальд, Я. Вант-Гофф), процесс растворения рассматривают как результат равномерного распределения частиц растворенного вещества по всему объему растворителя без их химического взаимодействия.

Свойства растворов зависят только от числа частиц вещества в данном объеме раствора, т.е. от его концентрации.

Химическая теория, разработанная Д.И. Менделеевым в 1887 г. (И.А. Каблуков, Н.С. Курнаков), рассматривает процесс образования раствора как химическое взаимодействие растворенного вещества с растворителем за счет водородных связей или сил электростатического взаимодействия.

Современная теория растворов представляет собой синтез физической и химической теорий. Процесс растворения сопровождается тепловыми эффектами, изменением объема, что является следствием образования неустойчивых продуктов взаимодействия частиц вещества с молекулами растворителя. В общем случае такие соединения называются сольватами, а процесс их образования – сольватацией. Если растворителем является вода, то соединения называют гидратами, а процесс их образования – гидратацией. В некоторых случаях образующиеся продукты бывают настолько устойчивы, что при выделении растворенного вещества из раствора растворитель входит в состав кристаллов. Кристаллы, в состав которых входят молекулы воды, называются кристаллогидратами, а содержащаяся в них вода – кристаллизационной. Кристаллогидраты сохраняют окраску, характерную для соответствующего раствора, например, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – голубую, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – зеленую.

По количеству растворенного вещества растворы можно разделить на разбавленные и концентрированные. К разбавленным растворам относят растворы, содержащие менее 1 моль вещества в 1 литре раствора.

По характеру устанавливающегося в растворе равновесия растворы бывают ненасыщенные, насыщенные и пересыщенные. Раствор, содержание вещества в котором меньше, чем в насыщенном при данной температуре растворе, называют **ненасыщенным**. В ненасыщенном растворе еще может раствориться какое-то количества вещества.

Насыщенным называется раствор, который находится в динамическом равновесии с осадком растворенного вещества при определенной температуре. В насыщенном растворе при данной температуре не может раствориться больше вещества. Насыщенные растворы могут быть и очень концентрированными и очень разбавленными.

Пересыщенные растворы содержат больше растворенного вещества, чем насыщенные при данной температуре. Их можно получить при медленном и осторожном охлаждении насыщенных растворов. Пересыщенные растворы являются неустойчивыми и при любом внешнем воздействии выделяют избыток растворенного вещества в виде осадка, переходя в насыщенные растворы.

Растворимостью вещества называют его способность образовывать с другим веществом, выполняющим функцию растворителя, однородную систему. Мерой растворимости вещества при данных условиях является его содержание в насыщенном растворе. Растворимость выражают **коэффициентом растворимости** – массой безводного вещества, способной раствориться при данной температуре в 100 г растворителя.

Растворимость веществ зависит от температуры. В зависимости от теплового эффекта растворения влияние температуры определяется принципом Ле Шателье. Но для большинства веществ с повышением температуры растворимость увеличивается. Зависимость растворимости твердых веществ от температуры изображается графически в виде кривых растворимости.

Растворимость газов в жидкостях различна. В большинстве случаев газы мало растворимы в воде. На их растворимость оказывают влияние температура и давление. При повышении температуры растворимость газов уменьшается, а при кипячении газ практически полностью удаляется из раствора. Зависимость растворимости газов от давления определяется **законом Генри**: масса газа, растворяющаяся в данном объеме жидкости при определенной температуре, прямо пропорциональна его давлению.

$$C = k \cdot P, \text{ где}$$

C – массовая концентрация газа,

k – константа Генри,

P – давление газа.

Закон Генри справедлив только для газов, не вступающих с растворителем в химическое взаимодействие.

Для количественного выражения состава раствора применяют различные виды концентраций: массовая доля вещества в растворе или процентная концентрация ω (%); молярная концентрация C_M (моль/л); эквивалентная или нормальная концентрация C_N (моль/л). Состав раствора можно также выразить через его плотность ρ (г/мл).

Свойства растворов всегда отличаются от свойств каждого из его компонентов. Это связано с характером взаимодействия между компонентами и с уменьшением концентрации молекул каждого вещества при распределении в нем другого вещества. Поэтому большой интерес представляют очень разбавленные растворы, в которых взаимодействием частиц можно пренебречь. Разбавленные растворы приближаются к идеальным растворам и их свойства описываются более простыми уравнениями.

1. Давление пара над раствором.

При данной температуре давление насыщенного пара над жидкостью – величина постоянная. При растворении в жидкости какого-либо вещества концентрация растворителя понижается, что приводит к понижению давления пара над раствором. Это понижение будет тем больше, чем выше концентрация растворенного вещества. В 1887 г. Французский физик Рауль установил закон, связывающий понижение давления пара над раствором с его концентрацией. Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества.

$$(P_0 - P)/P_0 = N, \text{ где}$$

P_0 – давление насыщенного пара над чистым растворителем;

P – давление насыщенного пара над раствором;

N – мольная доля растворенного вещества.

2. Температуры кипения и замерзания растворов.

Индивидуальные вещества характеризуются строго определенными температурами кипения и замерзания. Присутствие растворенного вещества повышает температуру кипения и понижает температуру замерзания раствора, и тем сильнее, чем выше концентрация раствора.

$$\Delta T_{\text{кип.}} = E \cdot C_m$$

$$\Delta T_{\text{зам.}} = K \cdot C_m, \text{ где}$$

$\Delta T_{\text{кип.}}$ – повышение температуры кипения;

$\Delta T_{\text{зам.}}$ – понижение температуры замерзания;

E – эбуллиоскопическая константа;

K – криоскопическая константа;

C_m – молярная концентрация раствора.

Эбуллиоскопическую и криоскопическую константы определяют экспериментально. Они не зависят от природы растворенного вещества и характеризуют только растворитель.

3. Осмотическое давление.

В растворе частицы растворенного вещества находятся в беспорядочном тепловом движении и равномерно распределены в растворе. Если к концентрированному раствору любого вещества добавить растворитель, то через некоторое время концентрации в любой точке раствора сравняются, что является следствием диффузии. При этом частицы движутся из области с большей концентрацией в область с низкой концентрацией. Если два раствора с различными концентрациями разделить полупроницаемой мембраной, которая пропускает только растворитель, то начнется процесс самопроизвольного перехода растворителя через полупроницаемую мембрану, называемый осмосом. Давление, которое нужно приложить, чтобы осмос прекратился, называется осмотическим давлением. Осмотическое давление разбавленных растворов не зависит от природы компонентов, и возрастает пропорционально концентрации растворенного вещества и абсолютной температуре, причем коэффициентом пропорциональности является универсальная газовая постоянная R .

$$P_{\text{осм.}} = C \cdot R \cdot T$$

Если подставить в это уравнение выражение для молярной концентрации, то уравнение примет вид:

$$P_{\text{осм}} \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Это уравнение совпадает с уравнением состояния идеального газа. Это позволило **Вант-Гоффу** (1887 г.) сформулировать закон:

Осмотическое давление разбавленного раствора численно равно тому давлению, которое производило бы данное количество растворенного вещества, занимая в виде газа при данной температуре объем, равный объему раствора.

Осмотические явления широко распространены в природе и технике. Благодаря осмосу осуществляется подъем воды по стеблям растений, питание клеток. Осмос применяется для очистки сточных вод, опреснения морской воды.

Коллоидные системы (от греческого «колла» - клей) представляют пример дисперсных систем. **Дисперсными** называются системы, состоящие из частиц дисперсной фазы (раздробленного вещества) равномерно распределенных между частицами дисперсионной среды. К ним относятся дымы, туманы, взвеси различных частиц, например глины в воде и т.д.

Дисперсные системы классифицируются по размеру частиц дисперсной фазы или по степени дисперсности. По этому признаку различают истинные растворы с размером частиц 10^{-9} – 10^{-7} м, коллоидные растворы с размером частиц 10^{-7} – 10^{-5} м, грубодисперсные системы с размером частиц более 10^{-5} м.

Грубодисперсные системы, например, взвесь глины в воде, не обладают осмотическим давлением, фильтруются через бумажные фильтры и являются неустойчивыми, т.е. не остаются долго во взвешенном состоянии в жидкой среде, а оседают под действием силы тяжести на дно сосуда. Это кинетически неустойчивые системы.

В коллоидных системах в связи с уменьшением размера частиц появляются новые качества. Частицы коллоидных систем значительно больше молекул, так как они представляют агрегаты из сравнительно большого числа молекул или атомов. Но если в суспензиях частицы можно наблюдать при помощи микроскопа и тем самым обнаружить поверхность раздела, то коллоидные частицы из-за незначительных размеров нельзя обнаружить при помощи микроскопа. Поэтому коллоидные системы, в отличие от суспензий, называются микрогетерогенными системами.

Коллоидные растворы могут быть получены двумя методами:

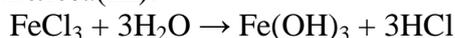
- диспергационными – раздроблением крупных частиц на более мелкие;
- конденсационными – путем агрегации молекул или ионов в более крупные частицы.

Получение коллоидных растворов (золей) диспергационными методами осуществляется механическим измельчением твердого вещества в ступке или при помощи мельницы, путем электрического или ультразвукового диспергирования. Сюда же можно отнести и метод пептизации (химическое диспергирование), основанный на превращении осадков, образующихся при коагуляции (слипанию) коллоидных систем, в коллоидный раствор (при промывании осадков с помощью пептизаторов).

К методам конденсации относятся укрупнение частиц в результате конденсации пара, замены растворителя или в результате протекания химических реакций.

Однако во всех этих случаях коллоидные системы получаются только тогда, когда дисперсная фаза обладает ничтожно малой растворимостью в дисперсионной среде. При несоблюдении этого условия возможно образование молекулярных растворов. Кроме того, необходимо, чтобы между частицами и средой существовало взаимодействие, препятствующее связыванию друг с другом. Для получения устойчивой коллоидной системы необходимо присутствие веществ, которые, адсорбируясь на поверхности коллоидных частиц, создавали бы достаточно интенсивное взаимодействие между поверхностью частиц и окружающей их средой. Вещества, обуславливающие устойчивость коллоидных растворов, называют стабилизаторами.

Рассмотрим строение коллоидных частиц на примере золя гидроксида железа, полученного при гидролизе раствора хлорида железа(III):



Основу коллоидной частицы составляют монокристаллы труднорастворимого $\text{Fe}(\text{OH})_3$, которые называют агрегатами. В результате избирательной адсорбции ионов Fe^{3+} на поверхности агрегата возникает положительно заряженный слой. В соответствии с эмпирическим правилом, на поверхности агрегата адсорбируются те ионы, которые входят в состав агрегата. Ионы Fe^{3+} являются потенциалобразующими ионами (ПОИ). Агрегат вместе с ПОИ является частицей твердой фазы и его называют ядром. Под действием электростатических сил к ядру притягиваются ионы противоположного знака, компенсирующие заряд ядра. Эту роль выполняют ионы Cl^- . Часть противоионов $3(n-x)\text{Cl}^-$ наиболее близко расположена к ядру. Они удерживаются не только электростатическими силами, но и силами Ван-дер-Ваальса и образуют адсорбционный слой противоионов. Весь этот комплекс передвигается в растворе как единое целое и его называют коллоидной частицей или гранулой. Так как положительных зарядов в адсорбционных слоях больше, чем отрицательных коллоидная частица заряжена положительно. Оставшиеся противоионы $3x\text{Cl}^-$ образуют диффузный слой и связаны с ядром слабее. Гранула вместе с диффузным слоем образует мицеллу.

Наименьшей структурной единицей коллоидного раствора – золя – является мицелла. Мицелла является электронейтральной. Но коллоидные частицы заряжены одноименно, что препятствует их слипанию. Каждая заряженная частица сольватируется, т.е. окружается обложкой из молекул растворителя. Таким образом, одноименный заряд частиц в золе и наличие сольватных (в воде – гидратных) оболочек мешают укрупнению частиц, а значит, повышают агрегативную устойчивость зольей, оказывая защитное действие.

На границе между диффузным и адсорбционным слоями при движении частиц в электрическом поле обнаруживается так называемый **электрокинетический**, или **дзета-потенциал** (ξ). Величина дзета-потенциала характеризует агрегативную устойчивость зольей: чем выше этот потенциал, тем сильнее силы взаимного отталкивания частиц.

По устойчивости коллоидные системы могут сильно различаться. Некоторые из них сохраняются без изменений длительные периоды времени, другие оказываются сравнительно нестойкими, третьи могут быть получены с трудом. Существует два вида процессов, приводящих к разрушению коллоидных систем.

В процессах первого рода частицы дисперсной фазы могут выделяться путем оседания или всплывания. Это процессы седиментации.

В процессах второго рода происходит укрупнение частиц в результате их слияния и слипания. Это процессы коагуляции.

Поэтому существует понятие о кинетической и агрегативной устойчивости коллоидных систем, т.е. устойчивости в отношении процессов седиментации и коагуляции.

Кинетическая устойчивость обусловлена гетерогенностью и высокой дисперсностью коллоидных систем. Тепловое движение частиц дисперсной фазы (броуновское движение) сохраняет их во взвешенном состоянии и препятствует седиментации.

Агрегативная устойчивость объясняется наличием у коллоидных частиц одноименных зарядов и сольватных оболочек, что мешает им соединиться в более крупные агрегаты. Уменьшение величины заряда способствует укрупнению частиц и вызывает их коагуляцию.

Коагуляцию коллоидов могут вызвать электролиты, изменение температуры, механические воздействия, изменение концентрации дисперсной фазы, старение систем. Особенно важную роль в коагуляции играют электролиты. При добавлении электролитов происходит изменение строения двойного электрического слоя частиц. Часть противоионов диффузного слоя переходит в адсорбционный слой, т.е. идет сжатие диффузного слоя. Этот процесс сопровождается также десольватацией частиц, а значит, уменьшением толщины сольватной оболочки. Чем выше концентрация добавляемого электролита, тем сильнее сжимается диффузный слой, тем меньше становится значение ξ -потенциала, и следовательно, тем быстрее начинается процесс коагуляции.

Чтобы начался процесс коагуляции, нужно наличие некоторой минимальной концентрации электролита в золе. Наименьшая концентрация электролита, вызывающая коагуляцию 1 мл данного золя, называется порогом коагуляции и выражается в ммоль/л.

Действие электролитов подчиняется **правилу Шульце-Гарди**. Оно говорит о том, что коагулирующее действие оказывает тот ион добавляемого электролита, заряд которого по знаку противоположен заряду коллоидных частиц. Чем выше заряд коагулирующего иона, тем больше его коагулирующая способность и тем ниже порог коагуляции. Так, для положительно заряженных золь коагулирующими ионами являются анионы, а для отрицательно заряженных – катионы.

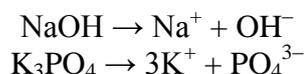
Защита коллоидов от коагуляции (повышение устойчивости к действию электролитов и других коагулирующих факторов) осуществляется при введении стабилизаторов. Стабилизаторами могут быть поверхностно-активные вещества (например, мыла, высокомолекулярные спирты, сульфокислоты и их соли и т.д.) и высокомолекулярные соединения (ВМС) – такие, как белки (желатин, казеин, альбумин) и углеводы (крахмал, пектиновые вещества и др.). В основе защитного действия таких стабилизаторов лежит адсорбция их на поверхности частиц дисперсной фазы и дополнительная сольватация их молекулами растворителя.

Теория электролитической диссоциации

Законы Рауля и Вант-Гоффа оказались справедливы для водных растворов органических соединений и растворов в неводных растворителях, но их нельзя было применить для растворов кислот, солей и оснований. Оказалось, что изменение свойств значительно превышает ожидаемую величину. Кроме того, растворы кислот, оснований и солей, в отличие от растворов органических соединений, обладают электрической проводимостью.

Вещества, растворы или расплавы которых проводят электрический ток, были названы **электролитами**. А вещества, не обладающие в растворе или расплаве электрической проводимостью, – **неэлектролитами**.

Причиной электропроводности является наличие подвижных ионов в расплаве и растворе электролита. В расплаве под действием температуры, а в растворе под влиянием полярных молекул растворителя электролиты распадаются на положительно и отрицательно заряженные ионы:



Процесс распада электролита на ионы под действием полярных молекул растворителя называется **электролитической диссоциацией**.

Согласно теории электролитической диссоциации (ТЭД) **С. Аррениуса**, молекулы электролита в воде распадаются на ионы – положительные (катионы) и отрицательные (анионы). Но Аррениус не учитывал взаимодействия между ионами и молекулами растворителя. По современным представлениям электролитическая диссоциация происходит в результате сложного физико-химического процесса взаимодействия молекул электролита и полярных молекул растворителя.

При растворении электролита диполи воды за счет ориентационного или ион-дипольного взаимодействия притягиваются к полярным молекулам или ионным кристаллам растворенного вещества. Полярные молекулы вещества в силовом поле окружающих их молекул растворителя поляризуются и, вследствие сильного смещения связывающих электронов, связь становится ионной. Происходит гетеролитический разрыв связи с образованием свободных ионов. Переход ионов в раствор сопровождается их гидратацией.

Каждый ион имеет гидратную оболочку. Гидратированный ион входит в структуру жидкого раствора. Ионы в растворе могут меняться местами с окружающими молекулами воды, что обуславливает их перемещение и электропроводность раствора.

Такой же процесс происходит при диссоциации ионных соединений. При взаимодействии ионного кристалла с полярными молекулами растворителя происходит ослабление связей в кристаллической решетке, что обеспечивает переход гидратированных ионов в раствор.

Процесс диссоциации может быть количественно охарактеризован рядом величин: степенью электролитической диссоциации, константой диссоциации, изотоническим коэффициентом.

Степень диссоциации α – это отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу молекул:

$$\alpha = (N_{\text{дис.}}/N_{\text{общ.}}) \cdot 100\%$$

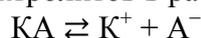
Степень диссоциации измеряется в процентах или долях единицы. Если $\alpha = 0$, то диссоциация отсутствует, если $\alpha = 1$ или 100%, то диссоциация полная.

По степени диссоциации электролиты делятся на сильные ($\alpha > 30\%$), слабые ($\alpha < 3\%$) и электролиты средней силы ($3 < \alpha < 30\%$).

Сильные электролиты: многие неорганические кислоты – HCl, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄ и др., гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов, почти все соли. **Электролиты средней силы:** некоторые органические и неорганические кислоты – H₂C₂O₄, HCOOH, H₃PO₄. **Слабые электролиты:** кислоты – H₂S, HCN, CH₃COOH, H₂CO₃ и др., гидроксиды d-металлов, NH₄OH, Al(OH)₃, Mg(OH)₂, Be(OH)₂, некоторые соли – Mg(CN)₂, HgCl₂.

Степень диссоциации зависит от природы растворителя, температуры, концентрации раствора. При разбавлении раствора степень диссоциации возрастает.

При диссоциации слабых и средних электролитов в растворе устанавливается равновесие:



где прямой процесс – диссоциация на ионы, обратный процесс – ассоциация ионов в молекулы. Применяя к данному равновесию закон действующих масс, получим:

$$K_D = \frac{[K^+] \cdot [A^-]}{[KA]}, \text{ где}$$

K_D – константа равновесия, называемая константой диссоциации.

Чем больше величина K_D , тем сильнее электролит. Константа диссоциации зависит от природы электролита и от температуры, но не зависит от концентрации. Учитывая диссоциацию электролитов можно применить законы, описывающие свойства разбавленных растворов неэлектролитов, к растворам электролитов, введя поправочный множитель i , называемый изотоническим коэффициентом.

$$\begin{aligned} (P_0 - P)/P_0 &= i \cdot N \\ \Delta T_{\text{кип.}} &= i \cdot E \cdot C_m \\ \Delta T_{\text{зам.}} &= i \cdot K \cdot C_m \\ P_{\text{осм.}} &= i \cdot C \cdot R \cdot T \end{aligned}$$

Очевидно, что для растворов неэлектролитов $i = 1$, а для растворов электролитов $i > 1$. Изотонический коэффициент зависит от природы раствора и его концентрации, но для одного и того же раствора значение i во всех четырех уравнениях будет одинаково. Изотонический коэффициент показывает, насколько свойства растворов электролитов отличаются от свойств растворов неэлектролитов.

Кислоты, основания и соли в свете теории электролитической диссоциации.

Кислоты – это электролиты, которые при диссоциации не образуют других катионов, кроме катионов водорода. Число ионов водорода, образующихся при диссоциации одной молекулы кислоты, определяет ее основность. Многоосновные кислоты могут диссоциировать ступенчато. Диссоциация по первой ступени происходит легче.

Способность многоосновных кислот диссоциировать ступенчато объясняет их склонность к образованию кислых солей. Образование катионов водорода при диссоциации обуславливает общие свойства кислот – кислый вкус, изменение окраски индикатора.

Основания – это электролиты, которые при диссоциации не образуют других анионов, кроме гидроксид-ионов. Подобно многоосновным кислотам, основания многозарядных катионов диссоциируют ступенчато. Этим объясняется способность многокислотных оснований к образованию основных солей. Образование гидроксид-ионов при диссоциации обуславливает общие свойства оснований – «мылкий» вкус и изменение окраски индикаторов.

Согласно протолитической теории кислот и оснований **Бренстеда** и **Лоури** (1923 г.), кислоты являются донором протона, а основания – акцептором протона. Кислоты и основания существуют как сопряженные пары.

Соли – это электролиты, которые при диссоциации образуют катионы, отличные от катионов водорода, и анионы, отличные от гидроксид-ионов. Кислые и основные соли

диссоциируют ступенчато. Поэтому растворы кислых солей имеют слабокислую среду, а растворы основных солей – слабощелочную среду.

Электролитическая диссоциация воды.

Вода является слабым электролитом, при 22°C степень диссоциации воды равна $1,8 \cdot 10^{-9}$, т.е. из 555 миллионов молекул диссоциирует только одна. Присутствие в воде ионов H^+ и OH^- придает ей свойства кислоты и основания, т.е. вода является амфотерным соединением.

Применяя к процессу диссоциации воды закон действующих масс, можно выразить K_d воды:

$$K_d = [H^+] \cdot [OH^-] / [H_2O]$$

При 22°C $K_d = 1,8 \cdot 10^{-16}$. Так как степень диссоциации воды очень мала, то концентрацию недиссоциированных молекул воды можно считать постоянной и равной: $[H_2O] = 1000/18,016 = 55,56$ моль/л.

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K_d \cdot [H_2O] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}$$

Так как $K_d \cdot [H_2O]$ – величина постоянная, то ее обозначают K_B . Таким образом, произведение концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов величина постоянная и называется **ионным произведением воды**.

Поскольку $K_B \neq 0$, то не может быть водного раствора в котором $[H^+]$ или $[OH^-]$ равнялась бы нулю. Величина K_B позволяет рассчитывать характер среды в водных растворах. Для нейтральной среды $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$, в кислой среде $[H^+] > 10^{-7}$, а в щелочной среде $[H^+] < 10^{-7}$.

Для удобства пользуются не величиной концентрации ионов водорода, а величиной **водородного показателя, рН**. Он равен отрицательному десятичному логарифму концентрации ионов водорода: **рН = -lg[H⁺]**. В нейтральной среде рН = 7, в кислой среде рН < 7, в щелочной среде рН > 7.

Растворы малорастворимых электролитов.

Растворимость твердых веществ в воде различна. Абсолютно нерастворимых веществ нет. Если имеется малорастворимый электролит K^+A^- , то между осадком и насыщенным раствором, содержащим ионы K^+ и A^- , установится равновесие: $K^+A^-(тв.) \rightleftharpoons K^+ + A^-$. Это равновесие характеризуется константой равновесия $K = [K^+] \cdot [A^-] / [K^+A^-]$. При постоянной температуре K и $[K^+A^-]$ – величины постоянные, так как растворимость электролита K^+A^- в воде постоянна. Поэтому произведение $K \cdot [K^+A^-]$ также является постоянной величиной. Произведение концентраций ионов в насыщенном растворе малорастворимого электролита при данной температуре есть величина постоянная, называемая **произведением растворимости ПР = [K⁺]•[A⁻]**. Чем меньше величина произведения растворимости, тем труднее осуществляется переход вещества в раствор. Значения ПР для многих малорастворимых электролитов приведены в справочных таблицах. Зная значения ПР можно рассчитать возможность образования или растворения осадка в растворе.

Реакции в растворах электролитов, при которых не происходит изменения зарядов ионов, называются ионообменными реакциями. Различают 4 типа ионообменных реакций в растворах электролитов, равновесие которых сильно смещено в сторону продуктов реакции. Протекание таких реакций определяется **правилом Бертолле** – реакции обмена в растворах электролитов идут практически необратимо и до конца, когда в качестве продуктов реакции образуется либо малорастворимые вещества (осадки и газы), либо малодиссоциирующие соединения (слабые электролиты или комплексные ионы).

Химическая активность воды проявляется не только в ее высокой растворяющей способности, но и в химических превращениях растворяемых веществ под действием воды. Вода способна разлагать растворенные вещества, действуя, как кислота или как основание. Реакции обменного разложения с участием воды называются **гидролизом**. Гидролитическому разложению подвергаются различные органические и неорганические соединения. В неорганической химии важное значение имеют реакции гидролиза солей. Условием протекания гидролиза солей является образование слабого электролита.

В зависимости от силы кислоты и основания, образующиеся соли можно разделить на 4 типа.

1. Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием: Na_2SO_4 , KNO_3 , $CaCl_2$ и др. Эти соли гидролизу не подвергаются, так как при их взаимодействии с водой не могут быть

получены слабые электролиты. Смещения равновесия диссоциации воды не происходит, среда раствора остается нейтральной, $\text{pH} = 7$.

2. **Соли, образованные слабой кислотой и сильным основанием:** Na_2CO_3 , K_2SO_3 , CH_3COONa и др. Такие соли гидролизуются по аниону. Гидролиз многозарядных анионов происходит ступенчато. Количество ступеней гидролиза определяется величиной заряда. В результате гидролиза накапливаются гидроксид-ионы, поэтому среда раствора становится щелочной, $\text{pH} > 7$.

3. **Соли, образованные сильной кислотой и слабым основанием:** CuSO_4 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, NH_4Cl и др. Такие соли гидролизуются по катиону. В результате гидролиза накапливаются катионы водорода, поэтому среда раствора становится кислой, $\text{pH} < 7$.

4. **Соли, образованные слабой кислотой и слабым основанием:** $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ и др. Такие соли гидролизуются и по катиону и по аниону. Большинство солей данного типа полностью разлагаются водой. В зависимости от константы диссоциации образующихся слабой кислоты и слабого основания среда раствора может быть слабокислой или слабощелочной.

Процесс гидролиза можно количественно охарактеризовать степенью гидролиза, h . **Степень гидролиза** – это отношение числа гидролизованных молекул к общему числу молекул вещества в растворе, $h = [\text{N}(\text{гидр.})/\text{N}(\text{общ.})] \cdot 100\%$. Так как процесс гидролиза является обратимым процессом, равновесие гидролиза можно смещать действием внешних факторов. В соответствии с принципом Ле Шателье гидролиз усиливается при разбавлении раствора (увеличении концентрации воды). Гидролиз является эндотермической реакцией, так как обратная реакция нейтрализации является экзотермической. Поэтому степень гидролиза возрастает при нагревании. В горячих растворах гидролиз может настолько усиливаться, что произойдет полное разложение соли. Поэтому для предохранения растворов от разрушения вследствие гидролиза следует избегать их чрезмерного разбавления и нагревания.

Процесс гидролиза может быть усилен или ослаблен в присутствии других электролитов. Так, для солей, гидролизующихся по катиону, и имеющих в растворе кислую среду, добавление щелочи приведет к усилению гидролиза, а добавление кислоты – к его подавлению. Для солей, гидролизующихся по аниону и имеющих в растворе щелочную среду, усиление гидролиза произойдет при добавлении кислоты, а ослабление гидролиза – при добавлении щелочи.

Гидролиз может усиливаться при совместном присутствии солей. Если соли создают разную реакцию среды в растворе, то они будут взаимно усиливать гидролиз друг друга.

Поверхностные явления и адсорбция

Свойства поверхностных слоев вещества всегда отличаются от свойств его внутренних частей. Причина этого – некомпенсированность межмолекулярных сил вблизи поверхности, т.е. наличие избыточной энергии Гиббса поверхностного слоя по сравнению с внутренними слоями. По мере увеличения поверхности вещества влияние поверхностных свойств начинает проявляться все сильнее. Явления, в которых решающую роль играют поверхностные процессы, очень разнообразны: это поверхностное натяжение на границе жидкости и газа, поглощение газов и растворенных веществ на поверхности твердых тел, процессы смачивания и др.

В отсутствие внешних воздействий жидкость стремится принять форму сферической капли, так как шар имеет наименьшую при данном объеме поверхность, что приводит к уменьшению энергии Гиббса. Таким образом, для увеличения поверхности необходимо затратить работу. Величина этой работы, отнесенная к единице поверхности, получила название **поверхностного натяжения**. Поверхностное натяжение различных жидкостей неодинаково, оно зависит от их полярности, способности образовывать водородные связи и др. Большим поверхностным натяжением по сравнению с другими жидкостями обладает вода. Еще выше поверхностное натяжение расплавов солей и металлов.

Поверхностные свойства растворов отличаются от поверхностных свойств чистых растворителей. В растворе самопроизвольно протекает процесс, при котором в поверхностном слое увеличивается содержание компонента раствора, уменьшающего поверхностное натяжение, что приводит к понижению общего изобарного потенциала системы. Компонентом, уменьшающим поверхностное натяжение раствора, является тот, который в чистом состоянии

обладает меньшим поверхностным натяжением. Вещества, сильно уменьшающие поверхностное натяжение растворителя, называются **поверхностно-активными веществами (ПАВ)** или детергентами.

Поверхностное натяжение жидкостей влияет на величину капель при их вытекании и на величину пузырьков газа, пробулькивающих через раствор. Поэтому поверхностное натяжение имеет значение при промывке газа жидкостью или при насыщении газа парами жидкости. Поверхностное натяжение играет особую роль в процессах флотации, основанных на использовании свойств пен. Процесс образования пены происходит тем легче, чем меньше поверхностное натяжение жидкости. Поэтому пенообразованию способствует добавление ПАВ. **Флотация** – это метод обогащения и разделения руд путем обработки их в тонко измельченном состоянии водой с добавлением пенообразователей. Частицы руды плохо смачиваются, а частицы породы смачиваются хорошо и тонут. При вспенивании частицы руды увлекаются поверхностью пузырьков и уносятся вместе с пеной.

Адсорбция – это процесс поглощения веществом из окружающей среды молекул, атомов или ионов на своей поверхности. Причина адсорбции – наличие адсорбционного силового поля вблизи поверхности. Вещество, создающее такое поле (способное поглощать другие вещества), называется **адсорбентом**. Вещество, молекулы которого могут адсорбироваться, называется **адсорбтивом**, а уже адсорбированное вещество – **адсорбатом**.

В качестве адсорбентов используют пористые материалы с высокоразвитой поверхностью, что характерно для веществ с пористой или губчатой структурой, или находящихся в высокодисперсном состоянии. Применяемые адсорбенты могут иметь природное или синтетическое происхождение. Наиболее распространенными сорбентами являются активированные угли, цеолиты, силикагель, алюмосиликаты, синтетические ионообменные смолы.

Внутренняя структура адсорбентов характеризуется наличием пор различной формы и размеров, среди которых различают микро-, мезо- и макропоры. Размеры микропор $\sim 1,5 \cdot 10^{-9}$ м соизмеримы с размерами адсорбируемых молекул. Поэтому адсорбируемые молекулы полностью заполняют объем микропор. Переходные поры имеют размеры $1,5 \cdot 10^{-9}$ - $2 \cdot 10^{-7}$ м. В них может осуществляться моно- и полимолекулярная адсорбция, а в некоторых случаях их заполнение происходит по механизму капиллярной конденсации. Макропоры обладают размерами, превышающими $2 \cdot 10^{-7}$ м. Величина адсорбции на их стенках ничтожна, а капиллярная конденсация отсутствует. Они выполняют роль транспортных путей.

Природа адсорбционных сил может быть различной. Поэтому различают **физическую** и **химическую** адсорбцию.

При физической адсорбции поглощаемые молекулы удерживаются силами Ван-дер-Ваальса, а при химической адсорбции – хемосорбции – образуются поверхностные химические соединения. Химическая адсорбция аналогична химической реакции и характеризуется высокой специфичностью. Она сопровождается высокими тепловыми эффектами (80 – 800 кДж/моль). С повышением температуры хемосорбция возрастает. Химическая адсорбция часто необратима и приводит к образованию прочных поверхностных соединений, адсорбированное вещество удаляется с поверхности с большим трудом.

Физическая адсорбция характеризуется обратимостью, большой скоростью достижения равновесия. Главную роль играют межмолекулярные взаимодействия, и, в некоторых случаях, водородные связи. Природа сил взаимодействия определяет неспецифичность физической адсорбции. При повышении температуры адсорбция уменьшается, а десорбция усиливается. Теплоты физической адсорбции невелики и составляют 8 – 20 кДж/моль.

В различных случаях адсорбции играют роль как физические, так и химические взаимодействия между адсорбентом и адсорбируемым веществом.

Количественной характеристикой адсорбции является число молекул адсорбированного вещества, приходящееся на единицу поверхности или единицу массы адсорбента: $A = X/m$, где A – величина адсорбции, X – количество адсорбированного вещества (моль), m – масса адсорбента (г). Эта величина определяется свойствами адсорбента и адсорбтива, давлением газа или концентрацией вещества, температурой. Зависимость величины адсорбции от давления газа или

концентрации вещества при постоянной температуре называется изотермой адсорбции. При различных условиях изотермы адсорбции могут иметь различный вид.

При высоких температурах или малых парциальных давлениях при очень малых заполнениях поверхности уравнение изотермы имеет вид уравнения Генри: $A = K_H P$ или $A = K_H C$ (где P – давление газа, C – концентрация вещества).

При больших заполнениях это уравнение перестает выполняться. Поэтому **Г. Фрейндлих** (1906 г.) предложил описывать изотерму адсорбции эмпирическим уравнением: $A = K P^n$ или $A = K C^n$, где K и n – константы. K зависит от природы адсорбента и адсорбтива, а также от температуры. Физический смысл константы K – она представляет собой величину адсорбции при $C = 1$ моль/л или $P = 1$ кПа. Константа n – адсорбционный показатель, он зависит от природы адсорбтива и от температуры и имеет значения от 0,1 до 1.

При логарифмировании уравнение Фрейндлиха переходит в линейную форму и изотерма имеет вид прямой.

$$\lg A = \lg K + n \lg C \text{ или } \lg A = \lg K + n \lg P$$

Уравнение Фрейндлиха справедливо для промежуточных значений концентрации и давления, а для низких и высоких давлений расчеты не согласуются с экспериментальными данными.

Равновесие в широком диапазоне давлений и концентраций можно рассмотреть на основе уравнения изотермы адсорбции Ленгмюра (1914 – 1918 г.г.). **Ленгмюр** предложил теорию мономолекулярной адсорбции, которая основывается на следующих положениях:

1. Поверхность адсорбента представляет собой совокупность энергетически одинаковых активных центров, на которых адсорбируются молекулы адсорбтива.
2. На одном центре адсорбируется только одна молекула, т.е. при адсорбции образуется мономолекулярный слой.
3. Адсорбция на одном центре не влияет на адсорбцию на других центрах.

В области низких давлений, или низких концентраций, количество адсорбируемого вещества прямо пропорционально его давлению (концентрации). При дальнейшем повышении давления количество адсорбирующегося вещества также увеличивается, но уже в меньшей степени, так как происходит постепенное насыщение адсорбента, и кривая имеет вид параболы. Когда насыщение достигнуто, дальнейшее повышение давления не влияет на количество адсорбируемого вещества и кривая стремится к прямой, параллельной оси абсцисс.

Уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра имеет вид:

$$A = A_{\text{пр}} \cdot \frac{K C}{K C + 1} \quad \text{или} \quad A = A_{\text{пр}} \cdot \frac{K P}{K P + 1}, \text{ где}$$

A – величина адсорбции, $A_{\text{пр}}$ – предельная адсорбция (предельная емкость адсорбента), K – константа равновесия адсорбции.

При малых концентрациях, когда $K C \ll 1$, этой величиной в знаменателе можно пренебречь и уравнение имеет вид: $A = A_{\text{пр}} K C = K' C$, т.е. адсорбция растет линейно, подчиняясь закону Генри. В области больших концентраций $K C \gg 1$ и можно пренебречь единицей в знаменателе. Тогда $A = A_{\text{пр}}$, что соответствует полному насыщению адсорбента. В области промежуточных концентраций и давлений уравнение имеет вид уравнения Фрейндлиха: $A = A_{\text{пр}} \cdot C^n$, где концентрация входит в промежуточной степени.

В 1935-1940 годах С. Брунауэр, П. Эммет и Э. Теллер предложили теорию полимолекулярной адсорбции (теория **БЭТ**). Основой этой теории является положение о том, что каждая молекула, адсорбированная на адсорбенте в первом слое, является центром адсорбции для молекул, образующих второй слой и т.д.

Кроме образования полимолекулярных слоев, существует еще один механизм, приводящий к дополнительной адсорбции на пористых адсорбентах. Это капиллярная конденсация. Она представляет собой процесс сжижения пара в порах твердого адсорбента при температурах ниже критической. Если образующаяся жидкость хорошо смачивает стенки капилляра, т.е. сорбента, то в капиллярах образуются вогнутые мениски в результате слияния жидких адсорбционных слоев,

возникающих на стенках капилляра. Когда пар над мениском достигает насыщения, начинается конденсация и поры адсорбента заполняются жидкостью. Особенностью конденсации паров в капиллярах является то, что над вогнутым мениском давление насыщенного пара ниже, чем над плоской поверхностью. Это приводит к конденсации пара в капилляре при более низком его давлении, когда над плоской поверхностью конденсация пара еще не происходит.

Так как давление пара над вогнутым мениском тем ниже, чем меньше радиус капилляра, заполнение жидкостью начинается с наиболее мелких пор. Капиллярная конденсация протекает быстро и заканчивается в течение нескольких минут.

М.М. Дубинин разработал теорию объемного заполнения микропор (**ТОЗМ**), согласно которой основной характеристикой микропористых сорбентов является их объем, а не поверхность. Особенность микропористых сорбентов состоит в том, что весь объем их пор заполнен «адсорбционным полем» (размер пор $r \leq 1$ нм). Поэтому при адсорбции они заполняются не послойно, а объемно.

Адсорбция находит разностороннее применение. Твердые адсорбенты используются для очистки газов и растворов от примесей. Адсорбция применяется для извлечения ценных продуктов, находящихся в виде примесей. Процессы адсорбции играют важную роль в гетерогенном катализе и при крашении. Адсорбция лежит в основе хроматографии.

ОВР и электрохимические процессы

Окислительно-восстановительными называются реакции, протекающие с изменением степени окисления элементов.

Степень окисления – это условный заряд атома в соединении, вычисленный из предположения, что все связи в соединении являются ионными.

Любая окислительно-восстановительная реакция представляет собой совокупность двух взаимосвязанных противоположных процессов – окисления и восстановления.

Окисление – это процесс отдачи электронов атомом, молекулой или ионом. При окислении степень окисления элемента повышается. Вещества, которые окисляются, являются восстановителями.

Восстановление – это процесс присоединения электронов атомом, молекулой или ионом. При восстановлении степень окисления элемента понижается. Вещества, которые восстанавливаются, являются окислителями.

О способности веществ проявлять окислительные или восстановительные свойства можно судить по степени окисления элементов.

Окислителями могут быть нейтральные атомы любых элементов, атомы элементов в высшей положительной степени окисления, атомы элементов в промежуточной положительной степени окисления.

Восстановителями могут быть нейтральные атомы всех элементов, кроме фтора (особенно атомы с низкой энергией ионизации – металлы), атомы неметаллов в отрицательной степени окисления, атомы элементов в промежуточной положительной степени окисления.

Таким образом, атом элемента в высшей положительной степени окисления может проявлять только окислительные свойства. Он уже не может отдавать электроны, а может лишь принимать электроны, понижая степень окисления.

Атом элемента в низшей отрицательной степени окисления может проявлять только восстановительные свойства, так как не может принимать электрон. Он способен только отдавать электроны и повышать степень окисления.

Если элемент находится в промежуточной степени окисления, то он способен и принимать и отдавать электроны, т.е. проявлять и окислительные и восстановительные свойства в зависимости от условий реакции.

Можно выделить три типа окислительно-восстановительных реакций:

1. Реакции межмолекулярного окисления-восстановления. Окислитель и восстановитель находятся в молекулах различных веществ.

2. **Реакции внутримолекулярного окисления-восстановления.** Окислитель и восстановитель входят в состав одной и той же частицы. Это могут быть атомы разных элементов или атомы одного элемента в разных степенях окисления.

3. **Реакции самоокисления-самовосстановления или реакции диспропорционирования.** Окислителем и восстановителем являются атомы одного и того же элемента. Степень окисления одной части атомов понижается за счет повышения степени окисления другой части атомов. Диспропорционировать могут атомы элементов в промежуточной степени окисления.

Существует два способа составления уравнений и расстановки коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций: метод электронного баланса и метод электронно-ионных уравнений.

В реакциях, протекающих в растворах, участвуют не атомы с формальными степенями окисления, а реально существующие молекулы и заряженные ионы.

Протекание окислительно-восстановительных реакций зависит от среды раствора, и в случае разного уровня рН могут образоваться различные продукты.

Окисленная и восстановленная формы часто отличаются по содержанию кислорода. Поэтому в уравнениях полуреакций окисления и восстановления принимают участие катионы водорода, гидроксид-ионы и молекулы воды.

При восстановлении исходная форма теряет свои оксид-ионы, которые в кислой среде связываются с катионами водорода с образованием молекул воды, а в щелочной среде – с молекулами воды с образованием гидроксид-ионов.

При окислении недостаток в исходной форме оксид-ионов компенсируется в кислой среде добавлением молекул воды с образованием катионов водорода, а в щелочной среде – добавлением гидроксид-ионов с образованием молекул воды.

Система, состоящая из металлической пластинки, погруженной в раствор электролита, называется **электродом**. Электрод – это система из двух токопроводящих тел: проводников первого и второго рода. К проводникам первого рода относятся металлы, их сплавы, оксиды с металлической проводимостью, а также неметаллические материалы (графит); носителями заряда в таких системах являются электроны. К проводникам второго рода относятся растворы и расплавы электролитов; носителями заряда являются ионы.

Если металлическую пластинку опустить в раствор, то начнется переход ионов металла в раствор и обратный переход ионов из раствора на пластинку. При этом скорость перехода в одном из направлений будет преобладать до тех пор, пока не наступит равновесие. Процесс перехода металла пластинки в раствор связан с потерей его атомами электронов и образованием положительно заряженных ионов: $Me - n\bar{e} \rightarrow Me^{n+}$, т.е. происходит окисление. Обратный процесс – восстановление: $Me^{n+} + n\bar{e} \rightarrow Me$.

При преобладающем переходе ионов металла в раствор, на пластинке останутся избыточные электроны. Пластинка зарядится отрицательно по отношению к раствору и притянет к своей поверхности положительные ионы раствора, которые образуют положительно заряженную ионную обкладку пластины. Это слой в растворе называется диффузным слоем. В случае, когда преобладает переход ионов металла из раствора на пластинку, поверхность металла заряжается положительно, а диффузный слой отрицательно.

Таким образом, переход ионов из раствора на пластинку и обратно приводит к образованию двойного электрического слоя (ДЭС). Разность потенциалов, возникающая на границе металл-раствор, называется **электродным потенциалом**.

Электродный потенциал зависит от свойств металла, концентрации его ионов в растворе, температуры. Эта зависимость выражается уравнением **Нернста**:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{nF} \ln C(Me^{n+}), \text{ где}$$

φ – электродный потенциал металла;

φ° – стандартный электродный потенциал металла;

R – универсальная газовая постоянная;

T – абсолютная температура;

n – заряд иона металла;

F – постоянная Фарадея;

$C(\text{Me}^{n+})$ – активная концентрация ионов

Подставив значения констант в формулу и переведем \ln в \lg , получим:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{0,059}{n} \cdot \lg C(\text{Me}^{n+})$$

Следовательно, **стандартный электродный потенциал** – это потенциал, который возникает на границе металл-раствор при концентрации ионов металла в растворе 1 моль/л.

Стандартный электродный потенциал – это основная характеристика электрода. Экспериментальных методов определения абсолютного значения электродного потенциала нет. Поэтому их измеряют относительно потенциала водородного электрода в стандартных условиях, при которых активная концентрация ионов водорода в растворе 1 моль/л, а давление водорода равно нормальному атмосферному давлению.

Часть поглощенного платиной водорода переходит в атомарное состояние; поэтому в поверхностном слое пластины устанавливается равновесие: $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}$, а на границе платины и серной кислоты – равновесие $\text{H} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \bar{e}$. На границе металл-раствор возникает электродный потенциал, который принят равным нулю.

По сравнению со стандартным значением водородного электрода можно определить электродный потенциал любого электрода. Стандартные электродные потенциалы (измеренные при стандартной температуре $T = 298 \text{ K}$) в порядке их возрастания приведены в таблицах. Ряд стандартных электродных потенциалов металлов называют также рядом напряжений металлов. Убывающее значение отрицательного потенциала и возрастающее значение положительного потенциала отвечает уменьшению восстановительной и росту окислительной активности металла.

Каждый металл в ряду напряжений вытесняет из растворов солей все металлы, которые следуют за ним, и сам вытесняется металлами, стоящими до него. Металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода, вытесняют водород из растворов кислот.

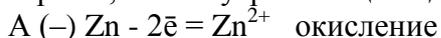
Чем меньше окислительно-восстановительный потенциал, тем больше восстановительная способность вещества, чем больше окислительно-восстановительный потенциал, тем выше окислительная способность вещества.

На основе величин окислительно-восстановительных потенциалов можно определить Э.Д.С. окислительно-восстановительной реакции, а, следовательно, ее направление. Окислительно-восстановительная реакция в данном направлении может протекать при условии положительного значения Э.Д.С.

$$\text{Э.Д.С.} = \varphi_{\text{окислителя}} - \varphi_{\text{восстановителя}}$$

Если пространственно разделить процессы окисления и восстановления, то можно получить электрический ток. В этом случае окислительно-восстановительная реакция осуществляется на электродах, а химическая энергия превращается в электрическую.

Медно-цинковый гальванический элемент состоит из цинкового и медного электродов, погруженных в растворы ZnSO_4 и CuSO_4 . Сосуды соединены тонкой стеклянной трубкой, заполненной раствором электролита – солевым мостиком. Если цепь замкнуть, начнется окислительно-восстановительная реакция. На цинковом электроде (аноде) происходит потеря электронов и постепенное растворение металла – окисление. На медном электроде (катоде) происходит осаждение меди – восстановление. Анод при этом заряжается отрицательно, а катод – положительно. За счет окислительно-восстановительной реакции по внешней цепи от анода к катоду движутся электроны, а по внутренней цепи движутся ионы SO_4^{2-} .



Э.Д.С. гальванического элемента определяется как разность электродных потенциалов катода и анода:

Гальванические элементы нашли широкое применение в качестве источников напряжения микрокалькуляторов, электронных часов, карманных фонарей и других электронных устройств.

Коррозия – самопроизвольно протекающий необратимый процесс разрушения металлов вследствие их взаимодействия с окружающей средой. Различают химическую и электрохимическую коррозию.

Химическая коррозия протекает в отсутствие электролитов при высоких температурах. Ей подвержены детали и узлы машин, работающих при высокой температуре (ракетные двигатели, турбины).

Различают несколько видов химической коррозии:

- газовая – протекает под действием агрессивных газов (оксиды азота, оксиды серы, хлор);
- атмосферная – протекает под действием кислорода, оксида углерода(IV), паров воды;
- коррозия в неэлектролитах – протекает под действием нефти, нефтепродуктов (в двигателях внутреннего сгорания).

Электрохимическая коррозия возникает при соприкосновении различных металлов в присутствии электролита (воды, растворов кислот, щелочей, солей), вследствие чего образуются местные гальванические элементы. По мере их действия металл с более отрицательным потенциалом разрушается. Скорость коррозии тем больше, чем больше разность электродных потенциалов металлов. На скорость коррозии влияет и характер электролита. Чем выше его кислотность, чем больше в нем окислителей, тем быстрее протекает коррозия. Коррозия усиливается и с ростом температуры.

Методы защиты от коррозии:

1. Нанесение металлических защитных покрытий. Металл покрывают другим металлом, образующим защитную оксидную пленку (алюминий, хром, никель и др.), или пассивным металлом (серебро, медь, золото).

2. Оксидирование – создание оксидной пленки, препятствующей дальнейшему окислению.

3. Металлические изделия смазывают неоокисляющимися маслами, которые при застывании образуют слой на поверхности металла.

4. На поверхность металла наносят раствор высокомолекулярного соединения. После испарения растворителя на поверхности образуется полимерная пленка.

5. Защита внешним потенциалом основана на том, что при наложении извне отрицательного потенциала большего, чем потенциал активного металла, поток электронов прекратится, и коррозия протекать не будет. Для этого защищаемый металл соединяют с отрицательным полюсом внешнего источника постоянного тока, а положительный полюс заземляют.

6. Протекторная защита. К изделию подсоединяют деталь-протектор из более активного металла, который легко окисляется и тем самым предохраняет изделие от коррозии.

Электролиз – это процесс превращения химической энергии в электрическую. При прохождении электрического тока через металлы они остаются неизменными, тогда как при прохождении электрического тока через расплавы и растворы электролитов на электродах протекают процессы превращения одних веществ в другие. При прохождении постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита катионы перемещаются к отрицательному электроду – катоду – и разряжаются на электроде (процесс восстановления). Анионы перемещаются к положительному электроду – аноду – и окисляются. В результате электролит разлагается.

Электролиз – разложение химического соединения под действием электрического тока, сопровождающееся разрядом ионов.

Для осуществления электролиза к отрицательному полюсу источнику тока присоединяют катод, а к положительному полюсу – анод, и погружают их в раствор или расплав электролита.

Электроды могут быть инертными – металлические (платина) или неметаллические (графит), которые служат только для передачи электронов; и активные – принимающие непосредственное участие в электрохимическом процессе.

Из расплавов электролизом получают металлы, которые нельзя восстановить из водных растворов. Это щелочные и щелочноземельные металлы, а также алюминий, хром, титан, марганец и др. При электролизе расплавов исключаются побочные реакции, связанные с участием

воды. При высоких температурах расплавы хорошо диссоциируют. Ионы их более подвижны, чем гидратированные ионы в растворе.

В промышленности из щелочных металлов электролизом в больших количествах получают лишь натрий. Наиболее доступным сырьем является хлорид натрия. Если в расплав хлорида натрия погрузить инертные угольные электроды и пропустить электрический ток, то ионы будут двигаться к электродам: катионы натрия – к катоду, анионы хлора – к аноду. Продуктами электролиза являются металлический натрий на катоде, а на аноде – газообразный хлор.

При электролизе водных растворов в электродных процессах может принимать участие вода. В результате электролитического разложения воды на катоде выделяется водород, а на аноде – кислород. В катодном и анодном процессах молекулы воды и ионы электролита будут конкурировать друг с другом и разряжаться на электроде будет тот катион или анион, которому соответствует меньшее напряжение разряда. Для распространенных катионов имеется следующий ряд разряжаемости на катоде:

наиболее неблагородные металлы	менее неблагородные металлы	благородные металлы
$K^+, Na^+, Mg^{2+}, Al^{3+}$	$H^+, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}$	Cu^{2+}, Ag^+
трудно разряжаемые		легко разряжаемые

Продукты электролиза в водном растворе

только H_2	металл и H_2	только металл
--------------	----------------	---------------

Различное положение водорода в ряду разряжаемости катионов и в ряду напряжений можно объяснить, рассчитав значение электродного потенциала водорода по уравнению Нернста. Электродный потенциал водорода равен нулю в растворах с концентрацией ионов водорода $C(H^+) = 1$ моль/л. Поэтому в электрохимическом ряду напряжений водород стоит между свинцом и медью. В водном растворе соли, если она не подвергается гидролизу, $pH = 7$, $C(H^+) = 10^{-7}$ моль/л, а $\varphi^\circ = -0,414$ В. Следовательно, в ряду разряжаемости катионов водород занимает положение значительно левее, чем в ряду напряжений.

Самые неблагородные металлы удастся выделить в свободном виде только из расплава, где нет конкуренции с молекулами воды.

Для распространенных анионов имеется следующий ряд разряжаемости на аноде:

кислородсодержащие кислотные остатки		остатки галогеноводородных кислот
$SO_4^{2-}, NO_3^-, PO_4^{3-}$	OH^-	Cl^-, Br^-, I^-
трудно разряжаемые		легко разряжаемые

Продукты электролиза

кислород	галоген
----------	---------

Кроме участия в переносе электронов, анод может принимать непосредственное участие в электрохимическом процессе. В случае активного анода число конкурирующих окислительных реакций возрастает до трех: электрохимическое окисление воды с выделением кислорода; окисление аниона электролита; электрохимическое окисление металла анода.

В качестве растворимых анодов могут быть использованы медь, никель, кадмий, алюминий и др. При электролизе материал анода растворяется, образуя катионы металла, которые перемещаются к катоду и на нем восстанавливаются до металла. Таким образом, металл растворимого анода осаждается на катоде.

Электролиз с растворимым анодом имеет важное техническое значение – он широко применяется для очистки металлов – электрорафинирования.

Для практического осуществления электролиза электролита необходимо определить минимальное пороговое напряжение, значение которого тем выше, чем труднее разряжаются на электродах катионы и анионы. Это напряжение называется напряжением разложения электролита.

Напряжение разложения электролита – это минимальное напряжение между электродами, при котором начинает протекать электролиз. Напряжение разложения должно быть как минимум равно разности электродных потенциалов: $\Delta E = E_{\text{АНОДА}} - E_{\text{КАТОДА}}$. Но практическое напряжение разложения оказывается выше рассчитанного, так как каждая электролизная ячейка обладает внутренним сопротивлением. Электрохимическим процессам препятствуют протекающие более медленно предшествующие или последующие процессы. К ним относятся: процессы переноса частиц в растворе, процессы разрушения гидратных оболочек ионов, процессы объединения атомов в двухатомные молекулы. Повышение напряжения, необходимого для развития процесса электролиза, называется **перенапряжением**.

При наличии перенапряжения потенциал катода сдвигается в сторону меньших значений, а потенциал анода – в сторону больших значений. В результате общая разность потенциалов оказывается выше, чем теоретически рассчитанное значение.

Между количеством электричества, потребляемом при электролизе, и массой веществ, выделяющихся на электродах существует зависимость, установленная в 1833 г. английским физиком **М. Фарадеем**.

1. Масса вещества, выделяющегося на электродах, прямо пропорциональна количеству прошедшего через раствор электричества.

$$m = K_{\text{Э}} \cdot Q, \text{ где}$$

m – масса выделившегося на электроде вещества;

$K_{\text{Э}}$ – коэффициент пропорциональности, электрохимический эквивалент;

Q – количество электричества, Кл.

$Q = I \cdot t$, где I – сила тока, А; t – время, сек.

$$m = K_{\text{Э}} \cdot I \cdot t$$

Если $I = 1$ А, $t = 1$ сек., то $Q = 1$ Кл и $m = K_{\text{Э}}$.

Т.е., **электрохимический эквивалент** – это масса вещества, выделяющегося на электроде током силой 1 А в течение 1 секунды или количеством электричества 1 Кл.

2. При электролизе различных химических соединений равные количества электричества выделяют на электродах массы веществ, пропорциональные молярным массам их эквивалентов.

При пропускании через электролит 96485 Кл электричества (≈ 96500 Кл) на электродах выделяется одна молярная масса эквивалента вещества, $M_{\text{Э}}$.

$$K_{\text{Э}} = M_{\text{Э}}/F$$

$$m = M_{\text{Э}} \cdot I \cdot t/F$$

Для газообразных веществ:

$$V = V_{\text{Э}} \cdot I \cdot t/F$$

По этим формулам проводятся все расчеты, основанные на законах электролиза.

Координационные соединения

Многие молекулы сложных веществ, между атомами которых действуют ковалентные или ионные связи, способны участвовать в реакциях присоединения за счет образования их атомами дополнительных химических связей по донорно-акцепторному механизму. Образовавшиеся при этом вещества рассматривают как соединения высшего порядка и называют комплексными. Соединения, в узлах кристаллической решетки которых находятся сложные ионы, способные к самостоятельному существованию в растворах, называют **комплексными** или **координационными**.

Реакции комплексообразования могут протекать между веществами, находящимися в любом агрегатном состоянии, но наиболее многочисленными являются реакции, происходящие в растворах.

Первые представления о комплексных соединениях и основные положения координационной теории ввел в 1893 г. швейцарский химик **А. Вернер**.

Изучение характера диссоциации комплексных соединений и их химических свойств позволило сформировать современные представления о строении комплексных соединений.

В комплексных соединениях можно выделить центральный ион – комплексообразователь и ионы или нейтральные молекулы, координирующие вокруг комплексообразователя – лиганды.

Комплексообразователь – атом или ион, который является акцептором электронных пар, предоставляя свободные атомные орбитали. В качестве комплексообразователей чаще выступают металлы, особенно d-металлы, но могут быть и атомы неметаллов.

Лиганды – молекулы или ионы, которые являются донорами электронных пар и непосредственно связаны с комплексообразователем. Например, лиганды-ионы – F^- , Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , CN^- , CNS^- , NO_2^- и др; лиганды-молекулы – H_2O , ROH , CO , NH_3 , RNH_2 , NO и др.

Число связей между лигандами и комплексообразователем определяет **координационное число** (КЧ), которое, как правило, в два раза больше заряда иона-комплексообразователя (наиболее характерными КЧ являются 2, 4 и 6).

Число связей, образуемых каждым лигандом с комплексообразователем, определяет **дентатность** лиганда. Таким образом, лиганды по дентатности бывают моно-, би- и полидентатными.

Комплексообразователь и лиганды образуют внутреннюю координационную сферу комплекса, которая при написании заключается в квадратные скобки.

Сумма зарядов комплексообразователя и лигандов представляет заряд комплексной частицы. При положительном заряде комплексная частица является комплексным катионом, при отрицательном заряде – комплексным анионом, нулевым зарядом обладают комплексные молекулы. Заряд комплексного иона нейтрализуется равным зарядом противоионов, которые образуют внешнюю координационную сферу комплекса. Противоионы могут быть как простые, так и комплексные.

Названия комплексных соединений образуются по правилам номенклатуры IUPAC с учетом особенностей номенклатуры, принятой в русском языке. Название комплексного иона записывается одним словом. Сначала называется анион, затем катион в родительном падеже. При названии комплексной частицы пользуются следующими правилами:

1. Вначале называются лиганды – кислотные остатки. К латинскому названию лиганда добавляется окончание –о; если название кислотного остатка оканчивается на –ид, то оно отбрасывается (сульфато, хлоро, бромо и др.).

2. Затем называются лиганды – нейтральные молекулы обычными названиями. Исключение составляют NH_3 – аммин, H_2O – аква, CO – карбонил и некоторые другие.

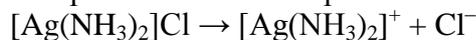
3. Лиганды одного вида перечисляют в алфавитном порядке.

4. Число лигандов обозначается греческими числительными: «ди», «три», «тетра» и т.д. Если в названии лиганда уже имеется числительное, то число таких лигандов обозначается модифицированными формами числительных: «бис», «трис», «тетракис» и т.д.

5. Называют комплексообразователь латинским названием с окончанием –ат в случае комплексного аниона; и русским названием в родительном падеже – в случае комплексного катиона.

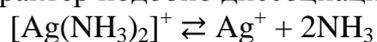
6. Указывают степень окисления комплексообразователя, которую записывают римскими цифрами в круглых скобках.

Комплексные соединения в водных растворах могут диссоциировать на комплексный и внешнесферный ионы. Ионное равновесие комплексных соединений подчиняется закономерностям поведения в растворах сильных электролитов.



Диссоциации по такой схеме не подвергаются только комплексные соединения – неэлектролиты, т.е. комплексные молекулы.

Вторичная диссоциация – это распад внутренней сферы комплекса на комплексообразователь и лиганды. Она обусловлена разрывом ковалентной связи, поэтому сильно затруднена и имеет равновесный характер подобно диссоциации слабых электролитов:



Вторичная диссоциация, как всякий равновесный процесс, характеризуется константой равновесия или константой диссоциации комплексного иона. В связи с тем, что величина константы диссоциации характеризует устойчивость комплексного иона в растворе, ее называют константой нестойкости $K_{\text{нест.}}$. Для комплексного иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ выражение константы нестойкости имеет вид:

$$K_{\text{нест.}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2 / [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]$$

Чем меньше константа нестойкости, тем стабильнее внутренняя сфера комплекса, т.е. тем меньше она диссоциирует в водном растворе. Для большинства распространенных комплексных ионов константы нестойкости приведены в таблицах.

Неметаллы

В периодической системе химических элементов неметаллы расположены в правой верхней части. По сравнению с металлами атомы неметаллов характеризуются высокими энергиями ионизации и высоким сродством к электрону. Поэтому они легко присоединяют электроны, проявляя окислительные свойства.

Неметаллы не обладают характерным для металлов блеском, хрупки, очень плохо проводят теплоту и электрический ток. Некоторые из них при обычных условиях газообразны. Неметаллы образуют простые вещества молекулярного и немолекулярного строения, отличающиеся своими физическими свойствами.

Простые вещества с немолекулярным строением – **C, B, Si** имеют атомные кристаллические решетки, поэтому обладают высокой твердостью и очень высокими температурами плавления. Простые вещества с молекулярным строением – **F₂, O₂, Cl₂, Br₂, I₂, S₈** при обычных условиях газы, жидкости или твердые вещества с низкими температурами плавления. В твердом состоянии все они образуют молекулярные кристаллические решетки.

Один и тот же элемент может образовывать несколько типов простых веществ, называемых **аллотропными модификациями**. Известно свыше четырехсот разновидностей простых веществ. Явление аллотропии может быть обусловлено различным составом молекул простого вещества данного элемента (аллотропия состава), либо способом размещения молекул и атомов в кристаллах (аллотропия формы). Способность элемента к образованию аллотропных модификаций обусловлена строением атомов, которое определяет тип химической связи, строение молекул и кристаллов.

Рассмотрим типы и структуру различных простых веществ. Молекулы благородных газов одноатомны и в твердом состоянии кристаллы молекулярные. Для галогенов объединение атомов приводит к образованию двухатомных молекул, образующих молекулярные кристаллические решетки. По мере увеличения числа неспаренных электронов в атоме для элементов становится возможной аллотропия состава. Сера, имеющая два неспаренных электрона, образует молекулу в форме зигзагообразной цепочки, замкнутой в восьмичленное кольцо **S₈**. Кроме такой формы существуют молекулы серы в виде зигзагообразных открытых цепей **S_∞** и в виде колец **S₆, S₄** и гантелевидные молекулы **S₂**. Фосфор, имеющий три неспаренных электрона, образует полимерные двумерные слои **P_{2∞}** с пирамидальным распределением связей – это, так называемый, красный фосфор. Молекулы состава **P₄** тетраэдрической формы образуют модификацию – белый фосфор. Известен и черный фосфор, который получают при высоких температурах и давлении из белого фосфора. Кремний за счет sp^3 -гибридизации атомных орбиталей образует трехмерную структуру **Si_{3∞}** типа алмаза. Углерод за счет sp^2 -гибридизации атомных орбиталей образует слоистую структуру графит, а за счет sp^3 -гибридизации – тетраэдрическую структуру алмаз. Все эти структуры имеют атомную кристаллическую решетку.

Еще одним важнейшим примером является аллотропия самого распространенного на Земле химического элемента – кислорода. Газообразный кислород состоит из двухатомных молекул **O₂**. Молекула озона состоит из трех атомов кислорода **O₃**.

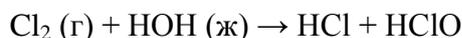
В соответствии с характером изменения структуры и типа химических связей закономерно изменяются и свойства простых веществ – плотность, температуры плавления и кипения, электро- и теплопроводность и др. В периоде слева направо уменьшаются металлические свойства и усиливаются неметаллические. Так, в третьем периоде **Si** – полупроводник, а **S, Cl, Ar** в твердом состоянии являются диэлектриками. В этом же ряду понижаются температуры кипения и плавления простых веществ. В группах металлические свойства сверху вниз возрастают, а неметаллические – усиливаются. Так, в подгруппе галогенов F, Cl, Br, I с увеличением атомных радиусов увеличивается поляризуемость двухатомных молекул и усиливается их способность к межмолекулярным взаимодействиям. Это приводит к возрастанию температур кипения и плавления простых веществ. При обычных условиях фтор и хлор представляют собой газообразные вещества, бром – красно-коричневая жидкость, а йод – кристаллическое вещество с металлическим блеском.

В химических реакциях неметаллы, кроме фтора, могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства и характеризуются как положительными, так и отрицательными степенями окисления. Фтор всегда является окислителем и в соединениях проявляет только отрицательную степень окисления.

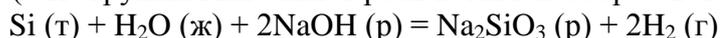
Характер изменения восстановительной и окислительной активности простых веществ в группах и периодах определяется изменением электроотрицательности элементов. В группах сверху вниз с увеличением заряда ядра окислительные свойства ослабевают, а восстановительные нарастают. В периодах слева направо ослабевают восстановительные и усиливаются окислительные свойства.

Взаимодействуя с металлами, типичные неметаллы образуют соединения с ионной связью: NaCl, KBr и др. Неметаллы взаимодействуют друг с другом, образуя соединения как полярные – HCl, H₂O, NH₃, так и неполярные – CO₂, CH₄, C₆H₆. С водородом неметаллы образуют летучие соединения – фтороводород HF, сероводород H₂S, аммиак NH₃, метан CH₄. С кислородом неметаллы образуют кислотные оксиды: SO₃, P₂O₅, CO₂, SiO₂ и др.

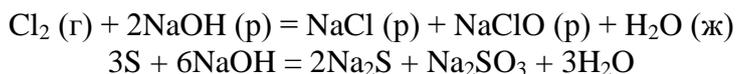
Большинство неметаллов не растворяется в воде и не взаимодействует с ней. Но простые вещества наиболее электроотрицательных элементов (Cl₂, Br₂, I₂) при растворении в воде могут диспропорционировать:



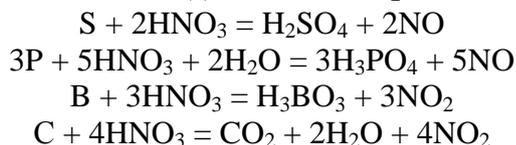
Растворение неметаллов в растворах щелочей происходит либо вследствие окисления водой с выделением водорода (ОН⁻-группы выполняют роль комплексообразователя):



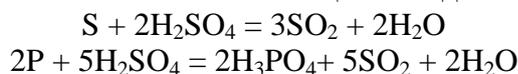
либо за счет самоокисления – самовосстановления:



С разбавленными кислотами неметаллы не взаимодействуют, но способны реагировать с кислотами-окислителями. Так, концентрированные азотная и серная кислоты взаимодействуют с фосфором, углеродом, серой, бором и др. Азотная кислота окисляет неметаллы до соответствующих кислот, восстанавливаясь до NO или NO₂:



Подобно азотной кислоте действует на простые вещества и концентрированная серная кислота, которая сама при этом восстанавливается чаще всего до SO₂:



Металлы главных и побочных подгрупп

подавляющее большинство химических элементов в свободном состоянии представляют собой металлы. Если в периодической системе элементов провести диагональ от бора к астату, то в правой верхней части будут находиться неметаллы (кроме элементов побочных подгрупп), а в

левой нижней – металлы. Элементы, расположенные вблизи диагонали (Al, Ti, Ga, Sb и др.), обладают двойственными свойствами. При этом нельзя проводить резкую черту между металлами и неметаллами. Некоторые элементы (Tl, As, Sb, Ge) ведут себя как металлы в одних условиях и как неметаллы – в других.

Все металлы в обычных условиях являются твердыми веществами, кроме ртути, и обладают характерными свойствами: металлический блеск, электропроводность, теплопроводность, пластичность. Свойства металлов обусловлены металлическим типом химической связи.

Металлический блеск обусловлен способностью металлов отражать световые лучи. В наибольшей степени эта способность проявляется у серебра и индия, что нашло применение в изготовлении зеркал, прожекторов и др. Металлы имеют блеск только в компактной массе, лишь магний и алюминий сохраняют блеск в порошкообразном состоянии. Металлы, отражающие все световые лучи примерно в одинаковой степени, имеют серебристо-белый цвет. Лишь два металла выделяются из всех характерной окраской: медь – желто-красного цвета и золото – желтого цвета. Эти металлы относительно сильно поглощают лучи с короткой длиной волны.

Металлы – проводники тепла и электрического тока. Лучшими проводниками являются серебро, медь и алюминий. Металлы с высокой электропроводностью характеризуются и высокой теплопроводностью.

Основное механическое свойство металлов – пластичность. Они способны под давлением изменять свою форму, не разрушаясь. Это свойство позволяет прокатывать металлы в листы и вытягивать их в проволоку. Первое место по пластичности занимает золото.

Основные физические свойства металлов: твердость, температура плавления, плотность.

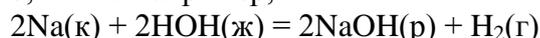
По степени твердости металлы значительно отличаются друг от друга. Калий, натрий – мягкие металлы, их можно резать ножом. Самый твердый металл – хром, по степени твердости приближается к алмазу.

Температура плавления металлов изменяется в широких пределах. Самый легкоплавкий металл – ртуть ($t_{пл} = -38,87^{\circ}\text{C}$), самый тугоплавкий металл – вольфрам ($t_{пл} = 3370^{\circ}\text{C}$).

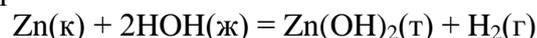
Самое тяжелое вещество на Земле относится к металлам. Это осмий с плотностью 22480 кг/м^3 . Самый легкий из металлов – литий, его плотность 590 кг/м^3 . Условно металлы делятся на тяжелые и легкие. Границей между ними принимается плотность 6000 кг/м^3 .

Атомы металлов могут отдавать электроны внешнего электронного слоя, образуя положительно заряженные ионы. В отличие от неметаллов, атомы металлов не присоединяют электроны и не образуют отрицательно заряженных ионов. Т.е. металлы являются электроположительными и восстановителями. Мерой активности металлов является величина их электродного потенциала. Чем более отрицательна величина стандартного электродного потенциала, тем выше восстановительная активность металла. Металлы способны взаимодействовать с простыми веществами – неметаллами (водородом, галогенами, углеродом, азотом, серой, кислородом и др.) с образованием соответствующих бинарных соединений – гидридов, галогенидов, карбидов, нитридов, сульфидов, оксидов и др. Возможность протекания подобных реакций определяется изменением величины энергии Гиббса (ΔG).

Возможность взаимодействия с водой, сопровождающегося выделением водорода, также определяется уменьшением энергии Гиббса, а также величиной электродных потенциалов и растворимостью образующихся гидроксидов. Электродный потенциал системы $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$ для воды при $\text{pH} = 7$ составляет $\varphi^{\circ} = -0,414 \text{ В}$. Следовательно, выделение водорода из воды имеет место при взаимодействии с ней металлов, электродный потенциал которых имеет более отрицательное значение, чем $-0,414 \text{ В}$. Например,

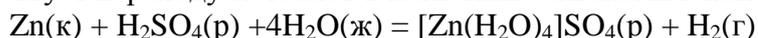


Такое взаимодействие характерно для щелочных и щелочноземельных металлов. Реакция идет с заметной скоростью, если образующийся гидроксид растворим в воде. Образование же нерастворимого или малорастворимого гидроксида на поверхности металла тормозит дальнейшее протекание реакции, например:

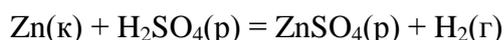


Поэтому металлы, образующие малорастворимые гидроксиды (Mg, Al, Zn, Fe), могут взаимодействовать с водой только при нагревании. На способность металлов вступать в реакцию с водой влияет также состояние их поверхности. Наличие защитной оксидной пленки (ZnO, Al₂O₃, BeO) повышает устойчивость металлов к воде.

Многие металлы вступают в окислительно-восстановительные реакции с кислотами. В кислой среде с увеличением концентрации ионов H⁺, уменьшается отрицательное значение электродного потенциала системы $H^+ + \bar{e} = 1/2H_2$. Поэтому окисление металлов за счет выделения водорода в растворах кислот происходит активнее, чем в воде, и количество металлов, взаимодействующих с кислотами, возрастает. Металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода, способны вытеснять водород из растворов кислот. Избыток ионов H⁺ препятствует образованию гидроксидов и способствует переходу металлов в катионные аквакомплексы:



или

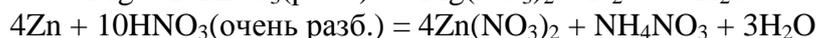
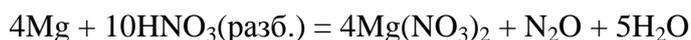


В ряде случаев при взаимодействии металлов с кислотами образуются нерастворимые или малорастворимые продукты, которые препятствуют протеканию реакции. Например, свинец не растворяется в разбавленных кислотах – серной, соляной, так как на поверхности свинца образуются нерастворимые в воде осадки PbSO₄, PbCl₂, предохраняющие его от дальнейшего окисления. Торможение или полное прекращение химического процесса за счет продуктов взаимодействия называется пассивированием.

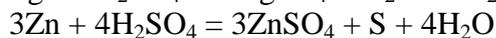
При взаимодействии металлов с кислородсодержащими кислотами-окислителями окисление металла происходит не за счет катионов водорода кислоты, а за счет анионов кислотных остатков. С такими окислителями взаимодействуют металлы, стоящие в ряду напряжений как до водорода, так и после водорода. Сильным окислительным действием обладает азотная кислота, содержащая азот в высшей степени окисления. В зависимости от концентрации кислоты и активности металла состав продуктов реакции может быть различным. При взаимодействии малоактивного металла с разбавленной азотной кислотой обычно выделяется NO, а с концентрированной – NO₂:



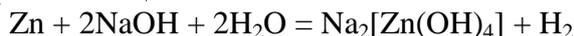
Активные металлы могут восстанавливать азотную кислоту до N₂O, N₂ или NH₄NO₃, например:



В концентрированной серной кислоте металлы окисляются ионами SO₄²⁻. В зависимости от активности металла продукты восстановления могут быть различными:



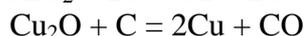
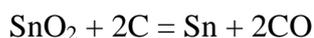
Растворы щелочей за счет присутствия ионов OH⁻ способствуют образованию анионных комплексов. Поэтому реакции протекают тем легче, чем устойчивее образующиеся комплексные анионы. Так, гидроксокомплексы наиболее устойчивы у цинка, алюминия и бериллия, поэтому эти металлы довольно легко растворяются в щелочах:



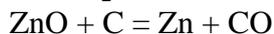
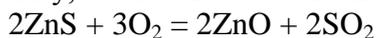
В то же время железо, кобальт, марганец вследствие неустойчивости гидроксокомплексов взаимодействуют с растворами щелочей лишь в мелкоизмельченном состоянии и при длительном нагревании.

подавляющее большинство металлов получают путем химической обработки их соединений, входящих в состав руд. В зависимости от окислителя, с которым металл связан в соединении, руды бывают оксидные, карбонатные, силикатные, сульфидные, фосфатные, галидные, сульфидные. Выделение металлов из природных руд производится различными методами:

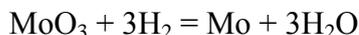
1. Пирометаллургический метод – восстановление металлов из руд при повышенной температуре с помощью угля, монооксида углерода, алюминия или водорода.



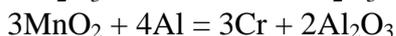
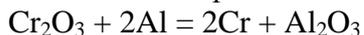
Сульфидные руды подвергают обжигу, а затем восстанавливают с помощью угля:



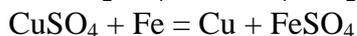
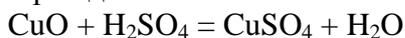
Однако углем восстанавливаются только те металлы, которые не образуют прочных карбидов. Для восстановления металлов, образующих с углеродом прочные соединения, применяют водород:



Такие металлы можно выделить методом металлотермии, т.е. восстановлением из оксидов более активным металлом, обладающим большим сродством к кислороду:



2. Гидрометаллургический метод – извлечение соединений металлов из руд с помощью химических реагентов (H_2SO_4 , KCN и др.) в виде растворимых соединений, с последующим электролизом или обработкой растворов для извлечения металлов:



Этим методом получают Ag, Zn, Cd, Mo, U.

3. Электротермический метод – восстановление активных легких металлов (K, Na, Ca, Mg, Al) из расплавленных оксидов, хлоридов, гидроксидов электролизом.

Таким образом, в основе всех методов получения металлов лежат окислительно-восстановительные реакции.

Теоретические основы органической химии

Органическая химия – это химия соединений углерода. Органические соединения очень многообразны. В настоящее время известно более 8 миллионов органических веществ. Поэтому для изучения строения, свойств, методов получения органических соединений необходимо выделить отдельную отрасль науки. Причиной многообразия органических веществ являются уникальные свойства атома углерода – основного элемента всех органических соединений. Углерод характеризуется высокой валентностью, способен образовывать связи разной кратности: простые, двойные, тройные. Связи характеризуются прочностью и, в то же время, подвижностью. Атомы углерода могут образовывать цепи – линейные и разветвленные, а также образовывать циклы. Самыми простейшими органическими соединениями являются углеводороды, состоящие из атомов только двух элементов – углерода и водорода. Основные сырьевые источники углеводородов: каменный уголь, нефть, природный и попутный газы.

Фундаментальной теорией в органической химии является теория строения органических соединений **А.М. Бутлерова** (1861). В молекулах органических веществ существует определённая последовательность связывания атомов, которая называется химическим строением. Свойства веществ зависят от вида и количества атомов, а также от химического строения. Если молекулы веществ имеют одинаковый качественный и количественный состав, но разное химическое строение, то возникает явление **изомерии**, а вещества называются **изомерами**. В молекулах органических веществ существует взаимное влияние атомов друг на друга.

В органических соединениях углерод может находиться в трех валентных состояниях. Им соответствует тетраэдрическая, тригональная и диагональная гибридизация. Тетраэдрическая гибридизация характерна для предельных углеводородов, с одинарными связями. Тригональная гибридизация характерна для этиленовых углеводородов, в которых образуются двойные связи. Диагональная гибридизация характерна для ацетиленовых углеводородов с тройной связью. Каждый тип гибридизации характеризуется длиной, энергией углерод-углеродных связей.

Первое валентное состояние атома углерода, sp^3 -гибридизация. В гибридизации участвуют одна s- и три p-орбитали и образуется четыре гибридные sp^3 -орбитали. Гибридные орбитали расположены в пространстве под равными углами ($109^\circ 28'$) друг к другу и направлены к углам тетраэдра. Такая гибридизация называется тетраэдрической. В результате перекрывания sp^3 -

орбиталей атома углерода с s-орбиталями атомов водорода образуются C-H связи в молекуле метана. Перекрытие происходит по линии, соединяющей ядра, общая электронная плотность в результате оптимально близка к ядрам, следовательно, химическая связь обладает высокой прочностью. Такую связь называют σ (сигма) связью. Образование углерод-углеродных σ -связей, например, в этане C_2H_6 , пропане C_3H_8 и др. происходит в результате перекрытия гибридных sp^3 -орбиталей, причем перекрытие происходит так же, как и в случае C-H связей, вдоль линии, соединяющей ядра. Простая (σ) связь допускает свободное вращение связываемых групп атомов, поэтому углеродная цепь органических молекул может принимать различные формы – конформации. Наиболее часто молекула принимает энергетически более выгодную конформацию, когда силы отталкивания между одинаковыми атомами минимальны.

Второе валентное состояние атома углерода, sp^2 -гибридизация. Двойная связь состоит из двух различных по способу образования связей и представляет собой комбинацию σ - и π -связей. У атома углерода осуществляется sp^2 -гибридизация валентных электронов: $1s + 2p \rightarrow 3sp^2$. C-H связь образуется в результате перекрытия sp^2 -орбитали атома углерода с s-орбиталью атома водорода по линии, соединяющей ядра. Углерод-углеродная связь образуется перекрытием гибридных sp^2 -орбиталей. Угол между σ -связями равен 120° . У каждого атома углерода остается по одному p-электрону, не участвующему в гибридации. Орбитали p-электронов расположены в плоскости, перпендикулярной плоскости σ -связей; оси p-орбиталей параллельны между собой. Перекрытием негибридизованных p-орбиталей (боковое перекрытие, не по линии, соединяющей ядра, в отличие от образования σ -связей) образуется π -связь. Электронная плотность π -связи дальше от ядер, слабее удерживается ядрами, поэтому прочность (энергия разрыва) π -связи значительно меньше, чем у σ -связи. В химических реакциях π -связь значительно легче (в более мягких условиях) разрывается, чем σ -связь, поэтому соединения, содержащие двойную связь, склонны к реакциям присоединения различных реагентов. В этих реакциях происходит разрыв π -связи и образование более прочных σ -связей. В отличие от σ -связи двойная связь не допускает свободного вращения, поэтому для соединений, содержащих двойную связь характерна пространственная цис-транс изомерия.

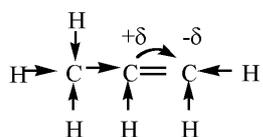
Третье валентное состояние атома углерода, sp -гибридизация. Тройная связь представляет собой комбинацию одной σ - и двух π -связей. У атома углерода, связанного с другими атомами тройной связью, осуществляется sp -гибридизация валентных электронов: $1s + 1p \rightarrow 2sp$. Орбитали расположены под углом 180° . C-H связь образуется в результате перекрытия sp -орбитали атома углерода с s-орбиталью атома водорода, а углерод-углеродная связь образуется перекрытием гибридных sp -орбиталей; перекрытие происходит по линии, соединяющей ядра атомов. У каждого атома углерода остается по два p-электрона, не участвующих в гибридации. Орбитали p-электронов расположены в плоскостях, перпендикулярных плоскости σ -связей. Перекрытием негибридизованных p-орбиталей образуются две π -связи, π - и σ -связи расположены в трех взаимно перпендикулярных плоскостях. Увеличение электронной плотности между атомами углерода тройной связи в сравнении с двойной углерод-углеродной связью усиливает электростатическое взаимодействие между ядрами и электронами. Длина тройной связи меньше длины двойной углерод-углеродной связи. По этим причинам разрыв первой π -связи в молекуле ацетилена требует затраты большей энергии (происходит в более жестких условиях), чем в молекуле этилена.

Взаимное влияние атомов в молекулах органических веществ происходит по индукционному или мезомерному эффекту. Индуктивный эффект – это смещение электронной плотности по системе одинарных связей. Он зависит от электроотрицательности элементов и может быть положительный и отрицательный. Индуктивный эффект затухает по цепи. Мезомерный эффект – это сещение электронной плотности по системе кратных связей. Он может быть положительный, отрицательный и неполярный. Индукционный и мезомерный эффекты влияют на физико-химические свойства веществ.

Ковалентная связь неполярна, если связывает одинаковые атомы (H-H, Cl-Cl и др.). Если ковалентная связь образуется между различными по природе атомами, то электронная пара связи смещена к более электроотрицательному атому. Такая связь называется полярной. В органических

молекулах в результате взаимного влияния смещение электронов одной связи индуцирует смещение электронов в соседних связях. В молекуле хлористого пропила $\overset{+\delta''}{\text{CH}_3} \rightarrow \overset{+\delta'}{\text{CH}_2} \rightarrow \overset{+\delta}{\text{CH}_2} \rightarrow \overset{-\delta}{\text{Cl}}$ смещение электронной пары связи С–Сl к атому хлора приводит к образованию у атома хлора избыточной электронной плотности, что обозначают как $-\delta$ (дельта), недостаток электронной плотности у атома углерода обозначают $+\delta$. Влияние атома хлора на смещение электронной плотности в углерод-углеродных связях уменьшается по мере удаления от атома хлора. Так, $+\delta > +\delta' > +\delta''$. Смещение электронов σ -связей называют в органической химии индукционным эффектом и обозначают как $\pm J$ (Induction – индукция (англ.)). В молекуле хлористого пропила атом хлора обладает отрицательным индукционным эффектом $-J_{\text{Cl}}$.

Если π -связь находится в молекулах симметричного строения, таких как этилен $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, 2-бутен $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$, то π -электронная плотность равномерно распределена между связуемыми атомами. В молекулах алкенов несимметричного строения мезомерный эффект приводит к смещению π -электронов, а так как π -электроны слабее связаны с ядрами, чем σ -электроны, то смещение их более значительно, чем смещение σ -электронов. Так, в молекуле пропилена $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$, полная структурная формула которого изображается как



смещению π -электронов, что изображается вогнутой стрелкой.

смещению π -электронов, что изображается вогнутой стрелкой.

Для органических соединений характерны два явления, редко встречающиеся или не встречающиеся среди неорганических соединений – изомерия и гомология. Гомология – явление существования длинных рядов органических соединений (гомологических рядов), обладающих однотипным химическим строением и сходными химическими свойствами. Каждый член гомологического ряда отличается от соседнего по составу на постоянную структурную единицу (гомологическую разность), чаще всего группу $-\text{CH}_2-$. Члены гомологического ряда называются гомологами. Например, гомологический ряд алканов. Общая формула для углеводородов этого ряда $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, где $n = 1, 2, 3$ и т.д. Члены этого ряда: $\text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_6, \text{C}_3\text{H}_8$ и т.д.

Явление изомерии заключается в том, что при одинаковом качественном и количественном составе органические вещества могут иметь разное химическое строение. Например, этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и диметиловый эфир CH_3OCH_3 имеют одинаковую общую формулу $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, но разное химическое строение и, следовательно, разные химические и физические свойства. Этиловый спирт реагирует с органическими кислотами, легко окисляется. Этими свойствами не обладает диметиловый эфир, являясь малореакционноспособным веществом. Изомерия может быть пространственная и структурная. Структурная изомерия: углеродного скелета, положения кратной связи, положения функциональной группы. Пространственная изомерия подразделяется на геометрическую и оптическую. Геометрическая изомерия на примере 2-бутена. Физические и химические свойства геометрических изомеров. Оптическая изомерия. Понятие о хиральности. Соединения с одним асимметрическим атомом углерода, энантиомеры (антиподы), рацематы. Проекционные формулы Фишера, знак вращения и конфигурация. Правила для определения относительной конфигурации. Физические и химические свойства оптических изомеров.

Классификация органических реакций. По направлению: присоединение (A), замещение (S), отщепление (E), перегруппировка. По характеру реагирующих частиц: гомолитические (радикальные) и гетеролитические (нуклеофильные и электрофильные). Понятие о субстрате и реагенте, радикальных, нуклеофильных и электрофильных частицах. Понятие о моно-, би- и полимолекулярных реакциях.

Радикальный механизм. В этом случае при разрыве связи у каждого атома остается по одному электрону. Образуются радикалы – незаряженные частицы, имеющие неспаренный электрон. Такой разрыв связи называют гомолитическим. Реакции, протекающие по радикальному механизму, инициируются действием высоких температур, давления, ультрафиолетовым облучением и др. При осуществлении радикально-цепного механизма образование радикалов приводит к протеканию большого числа реакций, в которых происходит регенерация радикала.

Ионный механизм. В этом случае при гетеролитическом разрыве связи электронная пара остается у одного из атомов, образуются заряженные частицы – ионы: $A \bullet \bullet B \rightarrow A^+ + B^-$. Эти реакции протекают чаще всего в присутствии различных катализаторов. В реакциях, протекающих по ионному механизму, одни реагенты являются электрооакцепторами. Это катионы или реагенты, содержащие атом с вакантной орбиталью. Такие реагенты называют электрофильными (от греч. «philos» – любящий что-либо, расположенный к чему-либо). Анионы или реагенты, содержащие атом с неподеленной электронной парой, называются электронодонорными или нуклеофильными (латинск. «nucleus» – ядро).

Предельные углеводороды

Алканами (или насыщенными, предельными углеводородами) называют такие соединения углерода с водородом, в молекулах которых каждый атом углерода затрачивает на соединение с любым соседним атомом не более одной валентности, причем все свободные (не затраченные на соединение с углеводородными атомами) его валентности насыщены водородом. В алканах все атомы углерода находятся в sp^3 -гибридном состоянии (существуют только σ -связи). Общая формула гомологического ряда алканов C_nH_{2n+2} . Зная общую формулу, можно легко вывести формулу любого представителя гомологического ряда. Для названия предельных углеводородов используются тривиальная, рациональная и систематическая номенклатура. Первые четыре представителя гомологического ряда имеют тривиальные названия (метан, этан, пропан, бутан). Названия последующих алканов производят от греческих числительных с добавлением суффикса **-ан**: пентан, гексан, гептан, октан, нонан, декан. Суффикс **-ан** является систематическим для предельных углеводородов.

При отрыве от молекулы алкана одного атома водорода образуются *алкильные* радикалы, названия которых образуются от названий соответствующих углеводородов путем замены суффикса **-ан** на **-ил**. Атомы углерода в молекуле углеводорода не равноценны по своему положению. В зависимости от количества связей с другими углеродными атомами они могут быть *первичными, вторичными, третичными* и *четвертичными*. Таким образом, углеводородные радикалы, содержащие свободную связь у первичного, вторичного или третичного атома углерода, являются соответственно *первичными, вторичными* или *третичными*.

Для названия разветвленных алканов по систематической номенклатуре (или номенклатуре ИЮПАК) вначале выбирают самую длинную цепь углеродных атомов, которая считается главной. Если существует несколько одинаковых по длине цепей, то главной является та, в которой больше разветвлений. Цепь нумеруют с того конца, где ближе расположен заместитель. Положение заместителя указывают цифрой, количество одинаковых заместителей обозначают приставками **ди-, три-, тетра-** и т.д. Заместители перечисляют в алфавитном порядке и добавляют название основной цепи.

Природными источниками предельных углеводородов являются нефть, природный и попутный газы. Алканы в промышленности получают крекингом фракций нефти. Крекинг – это термическое разложение углеводородов нефти без доступа кислорода. Среди лабораторных способов получения различают следующие:

- а) синтез без изменения углеродного скелета;
- б) синтез с уменьшением углеродного скелета;
- в) синтез с увеличением углеродного скелета.

Для алканов характерны реакции замещения (S) с разрывом связи C-H и реакции расщепления молекулы с разрывом как C-H, так и C-C-связей.

Место вступления заместителя в молекулу предельного углеводорода определяется в первую очередь вероятностью образования и стабильностью возникающего радикала. Реакции замещения идут избирательно, наиболее легко – у третичного атома углерода. Под действием радикальных реагентов – таких как атомы галогенов, оксиды азота, кислород и т.д. – происходит гомолитический разрыв C-H-связей. Реакции замещения обычно идут по цепному радикальному механизму (S_R), давая соответствующие продукты замещения. Особенностью радикальных реакций является образование смеси продуктов замещения – моно-, ди-, полизамещенных.

Окисление предельных углеводородов протекает также по радикально-цепному механизму.

Процесс окисления высших алканов проводят при температуре 110-130°C в присутствии катализатора (солей марганца). В этих условиях можно добиться получения только одного определенного продукта (с небольшими примесями). При обычных условиях и с использованием обычных окислителей (водный раствор перманганата калия) алканы не окисляются.

Крекинг и пиролиз алканов. Крекинг означает расщепление (cracking – англ.). Пиролиз – это расщепление (разложение) при более высокой температуре (от греческих слов : pyr– огонь, lysis – разложение). Крекинг и пиролиз – это процессы распада алканов при высокой температуре в инертной атмосфере. Принято считать, что процессы крекинга осуществляются до 600°C, а процессы пиролиза – выше 600°C. До 350°C алканы термически устойчивы, выше 1000°C они разлагаются. Наиболее термически устойчив метан:



Чем длиннее углерод-углеродная цепь алкана, тем меньше его термическая устойчивость. Процессы крекинга и пиролиза являются ведущими в нефтепереработке и нефтехимии. В нефтеперерабатывающей промышленности осуществляют каталитический крекинг газойля и мазута с использованием алюмосиликатных катализаторов. В этом процессе получают высокооктановый бензин. Пиролиз нефтяного сырья осуществляют в промышленности только термически. Термокаталитические варианты пиролиза исследованы в лабораторных условиях, но не используются в технологии из-за значительно меньшей экономичности в сравнении с термическими процессами. На старых установках пиролиз осуществляют при 790°C, на современных – при 825°C, 840°C и давлении, близком к атмосферному. Целевыми продуктами пиролиза являются низшие олефины: этилен, пропилен. Кроме того, образуются 1,3-бутадиен (дивинил), ароматические углеводороды. Пиролизная смола используется для получения кокса. Пиролизу подвергают чаще всего легкие бензины. Процесс осуществляется по радикально-цепному механизму. Вторичные термические превращения алкенов приводят к образованию диеновых и ароматических углеводородов, которые при глубоких термических превращениях образуют высокомолекулярные продукты – смолу пиролиза.

Непредельные углеводороды

Углеводороды, в молекулах которых, помимо σ -связей углерод-углерод и углерод-водород, имеются углерод-углеродные π -связи, называются непредельными, или ненасыщенными. **Алкенами** называют такие углеводороды, которые в открытой цепи содержат одну двойную связь. В таких молекулах углеродный атом затрачивает на соединение с соседним углеродным атомом две валентности с образованием двойной $>\text{C} = \text{C}<$ связи, состоящей из одной σ -связи и одной π -связи. Алкены образуют гомологический ряд C_nH_{2n} . Родоначальником этого ряда является этилен: $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$. По систематической номенклатуре названия алкенов образуются от систематических названий предельных углеводородов заменой суффикса **-ан** на суффикс **-ен**. Двойная связь входит в основную цепь; нумерация цепи производится с того края, где ближе располагается кратная связь; положение кратной связи указывается цифрой.

В промышленности этиленовые углеводороды получают крекингом фракций нефти или каталитическим дегидрированием предельных углеводородов; в лабораторных условиях – отщеплением галогенов или галогеноводородов от галогенопроизводных углеводородов, а также отщеплением воды от спиртов.

В алкенах атомы углерода находятся во втором валентном состоянии (sp^2 -гибридизация). Из четырех орбиталей атома углерода гибридизованы только три, а одна оставшаяся $2p$ -орбиталь остается негибридной. Эта орбиталь образует со второй $2p$ -орбиталью другого атома углерода π -связь. Химическая активность алкенов связана с наличием в их молекуле двойной связи и способностью присоединять другие атомы и группы. Двойная связь в молекуле алкенов образована σ - и π -связями. π -Связь менее прочная и более реакционная, чем σ -связь, поэтому в определенных условиях π -связь обладает способностью разрываться. Для алкенов наиболее характерны реакции присоединения; они легко окисляются и полимеризуются. Присоединение к двойной углерод-углеродной связи в большинстве случаев носит электрофильный характер (A_E), при этом двойная связь, являясь донором электронов, проявляет нуклеофильные свойства.

Непредельные углеводороды, содержащие в молекуле две двойные связи, называются **диеновыми** углеводородами. Состав этих углеводородов может быть выражен формулой C_nH_{2n+2} . Индивидуальные диеновые углеводороды называют, пользуясь принципами международной номенклатуры для алкенов, но количество двойных связей указывают числительным **ди-**. Так образуется характерное для этих углеводородов окончание **-диен**. Положение двойных связей указывают цифрами. Для некоторых диеновых углеводородов сохраняются также тривиальные названия.

В зависимости от взаимного расположения двойных связей в молекуле диеновые углеводороды подразделяются на:

- кумулированные, в которых двойные связи находятся рядом и не разделены простыми связями, например: $CH_2=C=CH_2$ 1,2-пропадиен;
- изолированные, в которых двойные связи разделены двумя или большим числом одинарных связей, например: $CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$ 1,5-гексадиен;
- сопряженные, в которых две двойные связи разделены одной простой связью. Простейшим представителем является 1,3-бутадиен: $CH_2=CH-CH=CH_2$

Способы получения алкадиенов в большинстве случаев не отличаются от способов получения алкенов, только соответствующие реакции необходимо проводить дважды или в качестве исходного вещества применять соединение, уже содержащее двойную связь. Свойства диеновых углеводородов определяются их строением, взаимным расположением двойных связей в молекуле.

Наибольшее значение имеют диены с сопряженными двойными связями. Диеновые углеводороды с сопряженными двойными связями обладают своеобразными свойствами: исключительно высокой реакционной способностью и значительной устойчивостью по сравнению с другими диенами. Эти соединения присоединяют реагент не только по одной или двум отдельным двойным связям (1,2-присоединение), но и к противоположным концам молекулы (1,4-присоединение). Очень важной в практическом отношении является способность диеновых углеводородов вступать в реакции полимеризации с образованием каучукоподобных продуктов. Такие реакции протекают под действием катализаторов, света и даже самопроизвольно. Образующиеся каучуки широко применяются в производстве промышленных товаров, в технике, в военном деле. Реакции полимеризации протекают с присоединением в 1,2- и 1,4-положения.

Алкинами называются углеводороды, в молекулах которых углеродные атомы затрачивают на соединение с соседним углеродным атомом три своих валентности, т.е. у одной пары углеродных атомов содержится, наряду с σ -связью, две π -связи (тройная связь). Атомы углерода, связанные тройной связью, находятся в sp -гибридном состоянии, и молекула алкина имеет линейную форму. Общая формула алкинов C_nH_{2n-2} . Простейшим представителем является ацетилен C_2H_2 . По систематической номенклатуре ацетиленовые углеводороды называют от соответствующего предельного углеводорода заменой суффикса **-ан** на суффикс **-ин**. Цепь нумеруют с того края, где ближе тройная связь. Положение тройной связи указывают цифрой.

Наибольшее промышленное значение имеет ацетилен. В технике его получают пиролизом метана или действием воды на карбид кальция. Химическая активность алкинов обусловлена наличием кратной – тройной связи, поэтому для алкинов, как и для алкенов, характерны реакции присоединения по тройной связи.

Электронные облака π -связей в алкинах (2 π -связи) рассредоточены в большем объеме по сравнению с алкенами (1 π -связь), поэтому они менее прочны и, следовательно, более реакционноспособны. Все реакции присоединения, свойственные алкенам, наблюдаются и у алкинов и протекают даже несколько легче, но в целом реакционная способность алкенов и алкинов близка. У алкинов после присоединения первой молекулы реагента остается еще одна π -связь, которая может вступить в реакцию присоединения со второй молекулой реагента. Механизм реакции присоединения к алкинам в общих чертах тот же, что и у алкенов – электрофильный (A_E) и идет по той же схеме: π -комплекс \rightarrow ониевый ион \rightarrow продукт присоединения (присоединение галогенов, галогеноводородов). Так как атомы углерода в алкинах находятся в sp -гибридном состоянии, вследствие чего электронная плотность повышена в области связи $C \equiv C$, то для

алкинов более характерны реакции с нуклеофильными реагентами A_N (присоединение воды, спирта), чем с электрофильными.

Другой особенностью алкинов является наличие у некоторых из них так называемого ацетиленового атома водорода ($\equiv C-H$). Так как атом углерода в алкинах находится в состоянии sp -гибридизации, то σ -связь между атомом углерода и водорода образована s -орбиталью атома водорода и sp -орбиталью атома углерода. В орбитали sp по сравнению с орбиталями sp^2 и sp^3 доля s -орбитали значительно выше – соответственно 50, 33 и 25%. s -Электроны находятся ближе к ядру, чем p -электроны, поэтому электроны sp -орбитали значительно прочнее связаны с ядром, чем электроны sp^2 - и тем более sp^3 -орбиталей. Вследствие этого электронная пара связи $\equiv C-H$ сильно "оттянута" в сторону атома углерода ($\equiv C-H$) и потому возможен гетеролитический разрыв этой связи с отщеплением протона и образованием карбаниона ($R-C \equiv C^-$), т.е. проявление у незамещенных алкинов кислотных свойств. Ацетилен – более слабая "кислота", чем вода, но более сильная, чем аммиак. Поэтому для алкинов, имеющих ацетиленовый атом водорода, возможны реакции замещения атома водорода на другие группы.

Ароматические углеводороды

К классу ароматических углеводородов относятся бензол, его полиядерные аналоги и их алкильные производные. Бензол, C_6H_6 , был получен впервые в 1825 году и спор о структуре и характере связей в этом соединении длился около тридцати лет. В 70-х гг. XIX в. было установлено, что все шесть атомов углерода (а также и все шесть атомов водорода) в бензольном кольце равноценны. В 1865 г. **Кекуле** предложил для бензола циклическую формулу с чередующимися двойными связями. Согласно современным представлениям молекула бензола имеет строение плоского шестиугольника, стороны которого равны и составляют 0,14 нм. Это расстояние является средним значением между величинами 0,154 нм – длина одинарной связи и 0,134 нм – длина двойной связи. Энергия $C-C$ – связи в молекуле бензола составляет 490 кДж/моль. Углеродные атомы и связанные с ним шесть атомов водорода лежат в одной плоскости. Углы, образованные связями $H-C$ и $C-C$, равны $120^\circ C$. Атомы углерода в молекуле бензола находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Гибридные орбитали образуют три σ -связи (две $C-C$ и одну $C-H$). Негибридные $2p$ -орбитали всех атомов углерода, расположенные перпендикулярно плоскости кольца, перекрываются между собой и образуют устойчивую замкнутую электронную систему. Дипольный момент молекулы бензола равен нулю. В результате такого равномерного перекрывания $2p$ -орбиталей всех шести углеродных атомов происходит выравнивание простых и двойных связей, т.е. в молекуле бензола отсутствуют классические двойные и одинарные связи. В такой молекуле достигается идеальное сопряжение π -связей. Это приводит к большой устойчивости бензольного кольца. Мерой устойчивости (энергией сопряжения) является величина 150,7 кДж/моль. На данную величину реальная молекула бензола отличается от структуры, выраженной формулой Кекуле. Таким образом, признаки ароматичности и химическая устойчивость ароматических соединений связываются с особенностями их строения. *Ароматичность* – признак органических соединений, обладающих совокупностью следующих особых свойств:

- равномерное распределение π -электронной плотности в молекуле, наличие единой замкнутой системы π -электронов в молекуле. Это основной признак ароматичности;
- преимущественное вступление в реакции замещения, а не присоединения (несмотря на формальную насыщенность);
- высокая устойчивость к окислителям.

Связь между углеродными атомами в молекуле бензола называется *ароматической связью*.

Общая формула гомологического ряда бензола C_nH_{2n-6} , при $n > 6$. Теория строения предусматривает существование только одного изомера с формулой C_6H_6 , а также только одного его ближайшего гомолога с формулой C_7H_8 . Изомерия в ароматическом ряду связана как с величиной и числом, так и с положением радикалов в кольце. Два радикала в ядре могут занимать три разных положения. При названии ароматических углеводородов их рассматривают как производные бензола. Положение заместителей можно указывать цифрами или, если заместителей

только два, буквами: **о-** (орто-), **м-** (мета-) и **п-** (пара-), которые соответствуют положениям 1,2, 1,3 и 1,4. Правилами ИЮПАК допускается употребление тривиальных названий – толуол, ксилол, стирол – и их производных.

В промышленности ароматические углеводороды получают путем сухой перегонки каменного угля и из нефти. Синтетическим путем бензол может быть получен при каталитическом (Pt, Pd) дегидрировании циклогексана, а также тримеризацией ацетилена. Несмотря на формальную ненасыщенность, бензол проявляет химические свойства, характерные для предельных углеводородов, т.е. вступает в реакции замещения и устойчив в реакциях присоединения и окисления. Реакции замещения в ароматическом ряду протекают по электрофильному механизму, являющемуся полярным ступенчатым процессом. По механизму электрофильного замещения (S_E) протекают реакции алкилирования, галогенирования, нитрования, сульфирования. При этом могут быть получены гомологи бензола и его функциональные производные.

Правила ориентации в бензольном кольце

Молекула бензола симметрична, и все шесть атомов углерода совершенно равноценны. Поэтому в реакциях электрофильного замещения электрофильная частица может атаковать с равной вероятностью любой из шести атомов углерода. Совсем по-другому идет замещение водорода в бензольном ядре, если там уже имеется заместитель. В соединениях такого типа нарушена симметрия π -электронного облака и электрофильная частица будет атаковать атом углерода, который имеет наибольшую электронную плотность. В зависимости от природы заместителя в монозамещенных ароматических углеводородах в реакциях замещения могут образовываться три типа дизамещенных продуктов.

На основании большого фактического материала, а также с помощью квантово-механических методов расчета можно предсказать, какое из доступных для замещения положений ядра будет замещаться предпочтительно. Сформулированы закономерности влияния заместителей на направление протекания реакций замещения (правила ориентации).

Различают две группы заместителей.

1. Заместители первого рода: -OH, -NH₂, -NHR, -NR₂, -OR, -R, -SH, -SR, -Hal. Все эти заместители обладают электронодонорными свойствами. Они смещают электронную плотность в сторону кольца, т.е. обладают положительным мезомерным эффектом. В результате такого смещения электронная плотность бензольного кольца увеличивается, что облегчает протекание реакций электрофильного замещения. Поэтому такие заместители называются активирующими. Они ориентируют новый заместитель в *орто*- и *пара*- положения.

2. Вторая группа – заместители (ориентанты) второго рода: -NO₂, -SO₃H, -C=N, -COR, -COOH, -CCl₃, -NH₃⁺, -CHO.

Эти заместители смещают электронную плотность от бензольного кольца, т.е. обладают электроноакцепторными свойствами и проявляют отрицательный мезомерный эффект. Они дезактивируют бензольное кольцо, затрудняют реакции электрофильного замещения и ориентируют входящий заместитель в *мета*-положение.

Многоядерными называют ароматические углеводороды, содержащие в молекулах два или более бензольных ядер. Среди них различают: а) ароматические углеводороды с *неконденсированными* (изолированными) бензольными ядрами, в которых каждое ядро изолировано, т.е. не имеет общих с другими ядрами углеродных атомов; б) ароматические углеводороды с *конденсированными* бензольными ядрами; в них два или несколько ядер имеют общие углеродные атомы.

Углеводороды первого типа в свою очередь подразделяются на группы в зависимости от способа соединения друг с другом их бензольных ядер:

А) Углеводороды с непосредственно связанными бензольными ядрами. Простейший многоядерный ароматический углеводород содержит два непосредственно связанных друг с другом остатка бензола, т.е. два фенильных радикала, и называется дифенилом. Он имеет состав C₁₂H₁₀, а строение его выражается формулой C₆H₅ – C₆H₅.

Б) Углеводороды с бензольными ядрами, связанными посредством углеродных атомов, не

входящих в цикл. Такие углеводороды рассматривают как производные ациклических углеводородов, в которых водород замещен ароматическими радикалами. Простейший из них дифенилметан. Наибольшее значение имеют производные трифенилметана. Большую группу производных этого углеводорода представляют трифениламинозные красители и индикаторы: фенолфталеин, ауриин, малахитовый зеленый, кристаллический фиолетовый.

Простейшим ароматическим соединением с конденсированными ядрами является **нафталин** – углеводород, состав которого, как установил А.А. Воскресенский (1858), выражается формулой $C_{10}H_8$. Нафталин содержится в каменноугольной смоле, при перегонке которой отгоняется с фракциями, кипящими в пределах 160-270°C. При охлаждении он выделяется в виде твердой кристаллической массы; его отжимают от жидких продуктов и подвергают очистке.

Плоская молекула нафталина содержит два конденсированных бензольных ядра, т.е. две ароматические циклические группировки, у которых два углеродных атома общие. Углеродные атомы молекулы нафталина нумеруют, так как в отличие от бензола, не все атомы углерода равноценны. Атомы 9 и 10, являющиеся общими для обоих ядер, занимают особое положение и не связаны с водородными атомами. Остальные углеродные атомы, как и в бензоле, содержат по одному атому водорода. Атомы 1, 4, 5 и 8 находятся в непосредственной связи с атомами 9 и 10, одинаковы по своему положению и называются α -углеродными атомами (α -положение в нафталине). Углеродные атомы 2, 3, 6 и 7 удалены от атомов 9 и 10. Между собой они тоже одинаковы по положению, и их называют β -углеродными атомами (β -положение в нафталине).

Электронная плотность в нафталине распределена менее симметрично, чем в бензоле. Связи C_1-C_2 , C_3-C_4 , C_5-C_6 и C_7-C_8 имеют более двойной характер (длина связи 0,138 нм, порядок связи 1,72), а связи C_2-C_3 , C_4-C_9 , C_9-C_5 , C_6-C_7 и C_8-C_{10} более близки к одинарным (длина связи 0,142 нм, порядок связи 1,6). Это свидетельствует о близости нафталина к непредельным соединениям. Поэтому говорят о квазиароматичности нафталина. Энергия мезомерии нафталина составляет 250 кДж/моль, что меньше значения, рассчитанного исходя из энергии стабилизации бензола (2 x 150), и также свидетельствует о квазиароматических свойствах нафталина. От нафталина можно образовать два одновалентных радикала $-C_{10}H_7$, которые называют α -нафтилом и β -нафтилом.

В чистом виде нафталин образует блестящие чешуйки с характерным запахом. Не растворяется в воде, растворим в органических растворителях. Обладает инсектицидным действием; на этом основано применение его как средства против моли при хранении шерстяных вещей, пушнины и т.д. В реакциях нафталин и его производные проявляют, подобно бензолу, ароматические свойства. Для него более характерны реакции замещения. Но благодаря квазиароматичности нафталин легче, чем бензол, вступает в реакции присоединения и окисления. В реакциях электрофильного замещения наиболее легко замещаются атомы водорода в α -положении, в то время как β -водородные атомы менее активны. При действии на нафталин галогенами в присутствии катализатора, а также в реакции нитрования получают α -производные нафталина. β -Производные могут быть получены, но не прямым путем, а специальными методами. При действии на нафталин концентрированной серной кислоты (реакция сульфирования) сульфогруппа в зависимости от температурных условий может замещать водород как в α -, так и в β -положении; при 80°C главным продуктом реакции является α -нафталинсульфо-кислота, а при 160°C – β -нафталинсульфо-кислота. Нафталин легче бензола вступает в реакции присоединения. Гидрирование может осуществляться путем химического восстановления активным водородом в момент выделения. При действии металлического натрия в этиловом спирте при кипячении сначала присоединяется два атома водорода в одном бензольном кольце в α -положения с образованием 1,4-дигидронафталина. При более высокой температуре (металлический натрий с амиловым спиртом при кипячении) присоединяется четыре атома водорода в одном бензольном ядре с образованием тетрагидронафталина (тетралина). Гидрирование обоих бензольных колец возможно только в присутствии катализатора. В результате присоединения десяти атомов водорода образуется декагидронафталин – декалин. Тетралин и декалин применяются в технике как очень хорошие растворители для жиров и масел, для изготовления лаков, а также в качестве добавки к моторному топливу. Нафталин окисляется гораздо легче, чем бензол. При окислении кислородом воздуха на катализаторе (V_2O_5) одно из бензольных колец молекулы нафталина

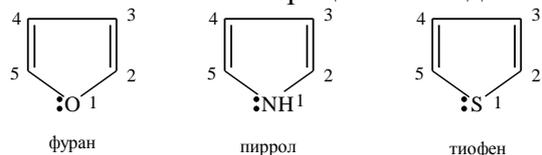
разрушается. Два атома углерода в α -положении окисляются до карбоксильных групп с образованием фталевой кислоты. Этим способом в технике получают фталевый ангидрид, который образуется при нагревании фталевой кислоты.

Антрацен – ароматический углеводород состава $C_{14}H_{10}$. Содержится в каменноугольной смоле. В молекуле три конденсированных бензольных ядра. Чистый антрацен – бесцветное кристаллическое вещество. Не растворим в воде, растворяется при нагревании в бензоле. По химическим свойствам антрацен благодаря наличию в его молекуле трех конденсированных ядер еще больше отличается от бензола, чем нафталин. Наибольшую активность в реакциях проявляет центральное ядро антрацена, и реакции замещения и присоединения идут в первую очередь за счет мезо-положений. Почти весь добываемый из каменноугольной смолы антрацен путем окисления перерабатывается в антрахинон – исходное вещество для синтеза красителя ализарина и других антрахиноновых красителей.

В высших фракциях каменноугольной смолы, кроме нафталина и антрацена, содержатся и другие многоядерные ароматические углеводороды с конденсированными ядрами. Так, изомером антрацена является фенантрен – углеводород состава $C_{14}H_{10}$, содержащий три конденсированных ядра и отличающийся от антрацена лишь расположением ядер. Углеводороды с четырьмя конденсированными ядрами – это пирен и хризен. Установлено, что некоторые многоядерные ароматические соединения оказывают вредное действие на организм, вызывая злокачественные опухоли; они были названы канцерогенными веществами (от латинского слова *cancer* – рак). Примером могут служить бензпирен и дибензантрацен с пятью и шестью конденсированными ядрами соответственно.

Гетероциклическими называют циклические соединения, содержащие в циклах, кроме атомов углерода, один или несколько других атомов (гетероатомов), валентность которых больше или равна двум. Чаще всего роль гетероатомов выполняют атомы кислорода, азота и серы. К этому ряду веществ не относят циклические производные соединений открытого ряда: циклические ангидриды кислот, циклические амиды, циклические простые эфиры и др. Гетероциклические соединения распространены в природе, они входят в структуру сложных белков. Гетероциклические соединения входят в структуру важнейших лекарственных препаратов, различных красителей.

К пятичленным гетероциклам с одним гетероатомом относятся фуран, пиррол и тиофен:

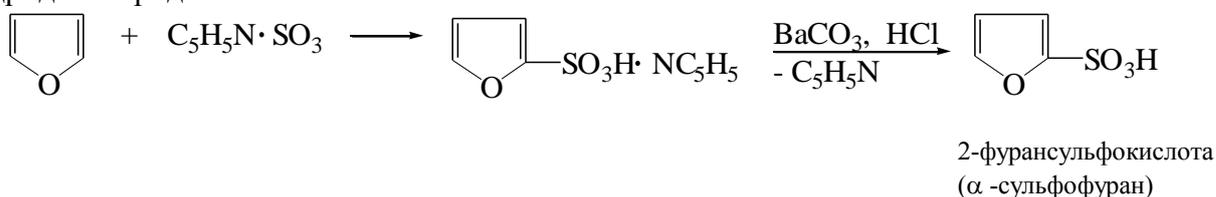


Положения 2,5 обозначают α , а положения 3,4 - β . С помощью различных физико-химических методов анализа было установлено, что фуран, пиррол и тиофен имеют плоское циклическое строение, длины связей являются промежуточными между простыми и двойными связями. Изучение химических свойств показало, что для них характерны реакции электрофильного замещения. Таким образом, фуран, пиррол и тиофен являются ароматическими соединениями. У каждого гетероатома имеется неподеленная электронная пара, которая сопряжена с π -электронами двойных связей. В результате делокализации неподеленной электронной пары гетероатомов и четырех π -электронов атомов углерода образуется π -электронное облако из 6 π -электронов (ароматический секстет π -электронов). Однако ароматичность фурана, пиррола и тиофена существенно отличается от ароматичности бензола. В молекуле бензола π -электронное облако идеально равномерно распределено по кольцу и электронную плотность у каждого атома углерода условно принимают за 1. В 5-членных гетероциклах ароматический секстет π -электронов распределяется на 5 атомов и электронная плотность у каждого атома больше 1. Гетероатомы (O, N, S) более электроотрицательны, чем атом углерода, поэтому π -электронное облако смещено к гетероатому. Наибольшая электронная плотность у гетероатома, в α -положении больше, чем в β . В ряду фуран, пиррол, тиофен ароматический характер в наибольшей степени выражен у тиофена, а диеновый характер – у фурана. Это объясняется тем, что в молекуле фурана, в сравнении с пирролом и тиофеном,

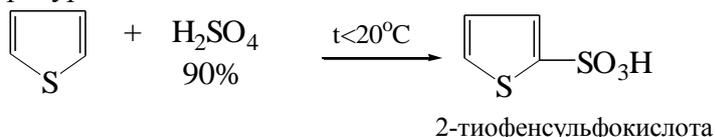
наименьшая делокализация неподеленной электронной пары, так как атом кислорода более электроотрицателен, чем атомы азота и серы. Энергия сопряжения (энергия делокализации) молекулы тиофена составляет 130 кДж/моль (для молекулы бензола $E_{\text{сопр}} = 150$ кДж/моль), $E_{\text{сопр. фурана}} = 92$ кДж/моль, а $E_{\text{сопр. пиррола}} = 117$ кДж/моль. В пятичленных гетероциклах у каждого гетероатома имеется неподеленная электронная пара и, согласно теории Льюиса, они могут проявлять основность. Однако в результате делокализации неподеленной электронной пары гетероатома в кольцо и образования ароматического секстета π -электронов основность практически отсутствует. В нефтях фуран, пиррол, тиофен и их гомологи относят к веществам нейтрального характера.

В сильноокислых средах (концентрированные H_2SO_4 и HNO_3) фуран, в меньшей степени пиррол и в небольшой степени тиофен могут присоединять протон за счет неподеленной электронной пары. Ароматичность при этом нарушается, образуется катион диенового строения, который легко вступает в реакции присоединения (полимеризацию), образуя высокомолекулярные соединения – смолы, (происходит осмоление). Таким образом, реакции электрофильного замещения для 5-членных гетероциклов нельзя осуществлять в сильно кислых средах.

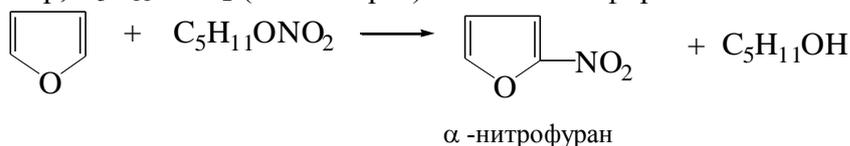
Сульфирование фурана и пиррола обычно осуществляют комплексным соединением серного ангидрида с пиридином.



Аналогично сульфировуют пиррол. Тиофен можно сульфировать 90% H_2SO_4 при комнатной температуре:

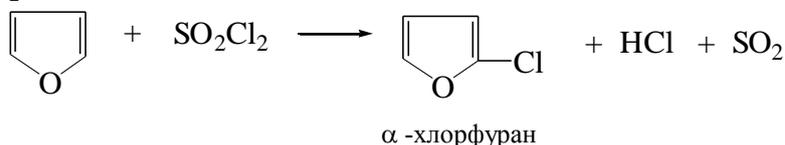


Для нитрования используют соединения нейтрального характера, содержащие нитрогруппу, например, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{ONO}_2$ (амилнитрат) – сложный эфир амилового спирта $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ и HNO_3 :



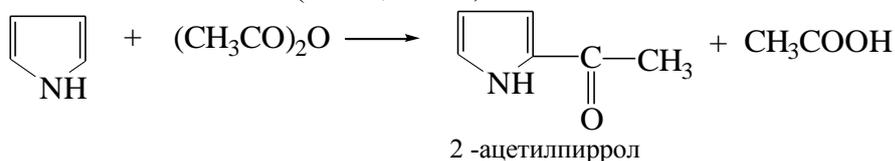
Аналогично нитруют пиррол. Тиофен можно нитровать растворами азотной кислоты в уксусной кислоте или уксусном ангидриде при температуре не выше 20°C .

Хлорирование для фурана, пиррола и тиофена осуществляют хлористым сульфурилом SO_2Cl_2 :

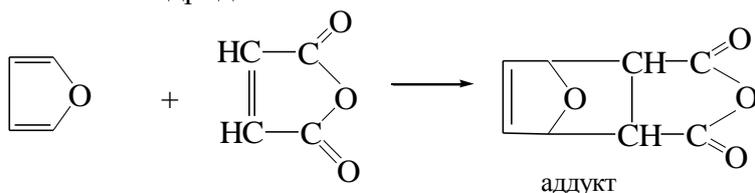


Бромирование осуществляют растворами брома в диоксане ($t < 0^\circ\text{C}$).

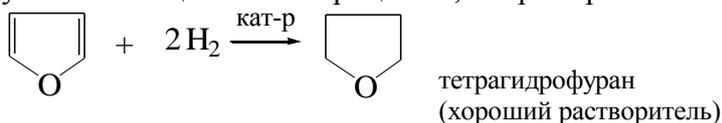
Алкилирование по Фриделю-Крафтсу-Густавсону осуществить не удастся из-за осмоления гетероциклов. Тиофен можно алкилировать алкенами в присутствии слабых кислот Льюиса (SnCl_4 , ZnCl_2). Реакцию ацилирования фурана, пиррола и тиофена проводят, используя ангидриды кислот и слабые кислоты Льюиса (SnCl_4 , ZnCl_2):



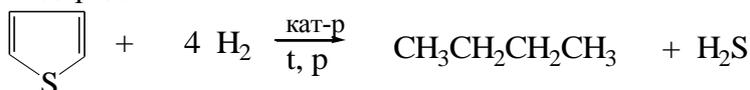
Диеновый характер в наибольшей степени выражен у фурана, он легко взаимодействует с малеиновым ангидридом:



Пиррол и тиофен не образуют подобные аддукты. При каталитическом гидрировании образуются насыщенные гетероциклы, например:

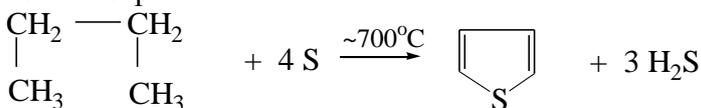


Каталитическое гидрирование тиофена в жестких условиях приводит к образованию бутана и сероводорода:

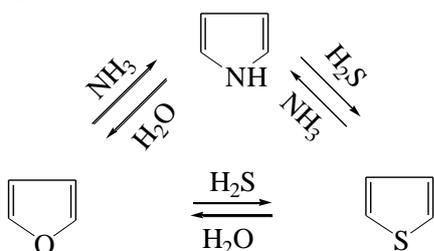


Эта реакция осуществляется в процессе гидроочистки нефтяных фракций.

Фуран, пиррол, тиофен и их гомологи в незначительных количествах содержатся в нефтях. В нефтях также содержатся гибридные структуры 5-членных гетероциклов в сочетании с ароматическими и нафтеновыми кольцами. Пиррол и тиофен в небольших количествах содержатся в каменноугольной смоле. Производное фурана – 2-фуранкарбальдегид (фурфурол) образуется при гидролизе различного растительного сырья: отруби, солома, подсолнечная шелуха и др. В промышленности тиофен получают в процессе парофазной дегидроциклизации н-бутана в присутствии серы:



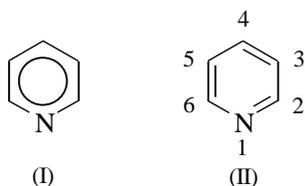
Взаимопревращения гетероциклов (реакция Ю.К. Юрьева). Катализатор Al_2O_3 , температура $\sim 400^\circ\text{C}$.



Температуры кипения 5-членных гетероциклов: у фурана 32°C , пиррола 131°C , тиофена 84°C . Повышенная температура кипения пиррола объясняется ассоциацией молекул за счет образования водородных связей. Фуран, пиррол и тиофен практически нерастворимы в воде.

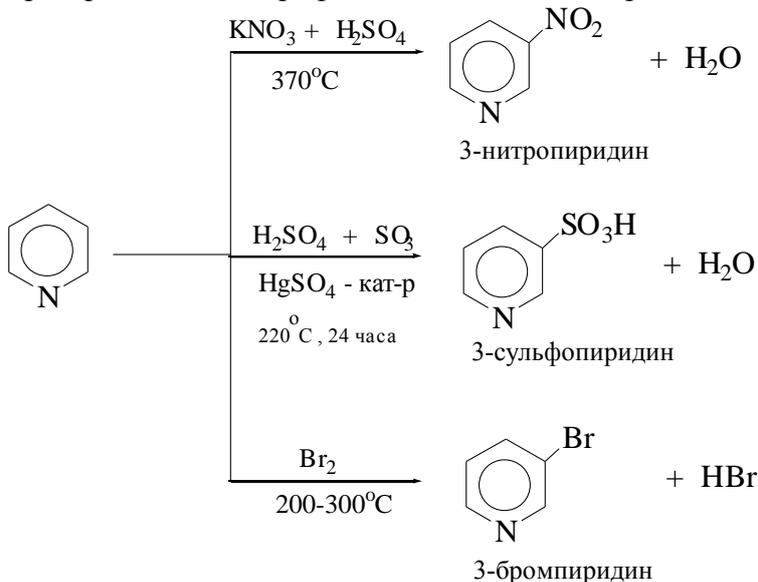
Тиофен и пиррол используются главным образом для получения лекарственных средств. Пиррольное кольцо входит в структуру гемина – пигмента крови и в структуру хлорофилла – пигмента растений. Гемин является составной частью гемоглобина, участвует в переносе кислорода к тканям. Хлорофилл является биокатализатором процесса фотосинтеза, в котором с использованием энергии солнечного света из CO_2 и H_2O происходит образование углеводов и выделение O_2 . Фурфурол (2-фуранкарбальдегид) используется для получения фурановых смол, устойчивых к агрессивным средам. В нефтепереработке фурфурол используется для селективной очистки масел от полициклических ароматических соединений.

К шестичленным гетероциклическим ароматическим соединениям с одним гетероатомом относится пиридин



Положения 2, 6 обозначают α ; 3, 5 – β ; 4 – γ . Пиридин – бесцветная жидкость, температура кипения 115°C , очень токсичен. Пиридин обладает ароматическим характером. Молекула пиридина имеет плоское строение, длины углерод-углеродных связей одинаковы (0,139 нм), а длины связей углерод-азот составляют 0,137 нм (промежуточное значение между длиной простой связи $\text{C-N} - 0,147$ нм и двойной $\text{C=N} - 0,128$ нм). Энергия сопряжения молекулы пиридина составляет 138 кДж/моль. В молекуле пиридина ароматический секстет π -электронов образуется из 5р-электронов атомов углерода и одного р-электрона атома азота. Неподеленная электронная пара азота не участвует в образовании ароматического секстета. В отличие от пиррола в молекуле пиридина неподделенная электронная пара не делокализована в кольцо, поэтому у пиридина значительно выше основность, чем у пиррола. С сильными кислотами пиридин образует соли.

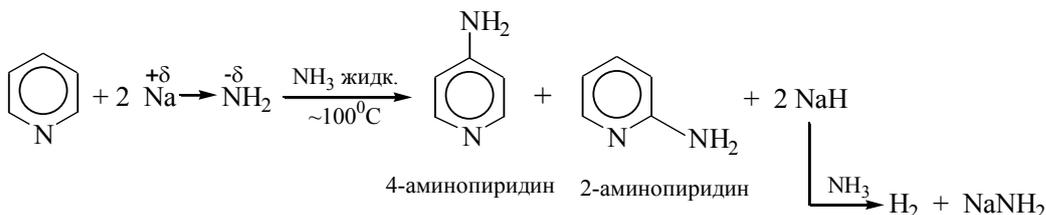
В молекуле пиридина в результате электроноакцепторности атома азота π -электронное облако смещено к атому азота. Наибольшим образом обеднены α и γ -положения. Электрофильное замещение осуществляется в положения 3, 5. Реакции электрофильного замещения пиридина протекают в очень жестких условиях. Это объясняется не только обедненностью кольца электронной плотностью. В кислых средах происходит образование пиридиниевого катиона, затрудняющее электрофильную атаку. Электрофильное замещение для пиридина происходит при $200 - 300^{\circ}\text{C}$, подобные реакции для других ароматических соединений осуществляются в более мягких условиях, поэтому часто в этих реакциях пиридин используется как растворитель. Некоторые реакции электрофильного замещения приведены в следующей схеме:



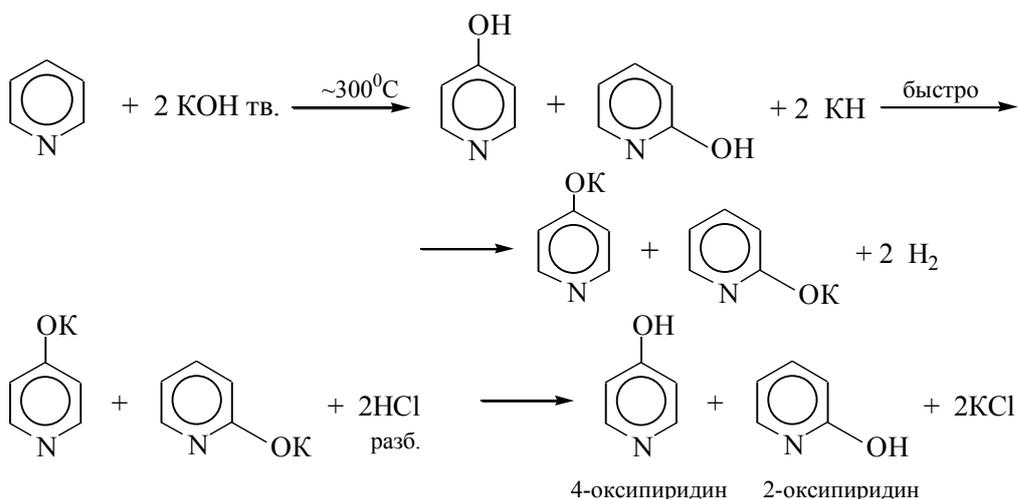
Смещение электронного облака к атому азота и обедненность кольца электронной плотностью дает возможность протекания для пиридина реакций нуклеофильного замещения.

Примеры реакций нуклеофильного замещения.

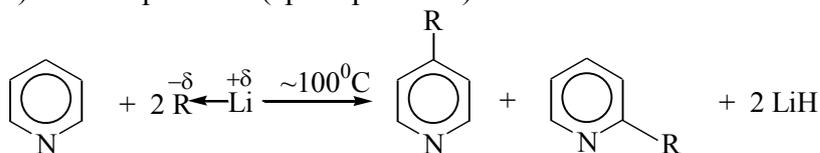
а) Аминирование.



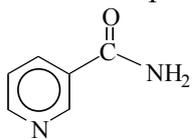
б) Гидроксилирование.



в) Алкилирование (арилирование).



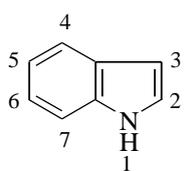
Реакции нуклеофильного замещения (а, б, в) преимущественно осуществляются в положение 2 молекулы пиридина. Пиридин и его гомологи в небольших количествах содержатся в нефтях, в каменноугольной смоле. Структура пиридина входит в структуру многих лекарственных веществ. Производное пиридина – амид никотиновой кислоты является витамином РР.



Пиридиновое кольцо входит в структуру некоторых алкалоидов, сложных соединений, содержащихся в растениях, имеющих сильное физиологическое воздействие, таких как никотин.

Конденсированные гетероциклические ароматические соединения, содержащие атом азота:

Индол (2,3-бензопиррол). Кристаллическое вещество, температура плавления 52°C , температура кипения 253°C . Индол содержится в небольших количествах в нефтях, в каменноугольной смоле. Как и пиррол является веществом нейтрального характера: неподеленная пара азота делокализована в кольцо и участвует в образовании ароматического секстета. Индол, подобно пирролу, не выдерживает действия концентрированных кислот, осмоляется, поэтому реакции электрофильного замещения осуществляют теми же реагентами, что и для пиррола, они протекают в положение 3 (влияние бензольного кольца за счет эффекта сопряжения).



Хинолин (2,3-бензопиридин). Жидкость желтоватого цвета, температура кипения 237°C . Как и пиридин обладает основностью, с сильными кислотами образует соли. Для хинолина возможны реакции электрофильного замещения, которые легче идут по бензольному кольцу, и реакции нуклеофильного замещения по пиридиновому кольцу. Изохинолин (3,4-бензопиридин). Кристаллическое вещество, температура плавления 24°C , температура кипения 242°C . По химическим свойствам близок к хинолину. Как и хинолин, обладает основностью, с сильными концентрированными кислотами образует соли. Структура изохинолина входит в структуру папаверина, одного из алкалоидов, входящих в состав опия, обладающего сильным физиологическим действием. Хинолин и изохинолин содержатся в небольших количествах в нефтях, в каменноугольной смоле.

Галогенопроизводные углеводородов

Строение и классификация галогенопроизводных. Моногалогенопроизводные алканов. Изомерия, номенклатура. Первичные, вторичные и третичные алкилгалогениды. Электронное строение. Физические свойства. Получение галогеналканов: из алканов, спиртов, этиленовых и

ацетиленовых углеводородов. Химические свойства. Реакции нуклеофильного замещения галогена. Взаимодействие с водными растворами щелочей, спиртами, аминами, солями синильной кислоты. Механизм реакций S_N1 и S_N2 . Правило Зайцева. Взаимодействие галогеналканов с металлами: натрием, цинком.

Галогенопроизводные непредельных углеводородов. Винилхлорид, электронное строение. Причина низкой реакционной способности в реакциях S_N .

Галогенопроизводные бензола и его гомологов. Строение арилгалогенидов. Получение. Условия галогенирования в ядро и в боковую цепь. Химические свойства. нуклеофильное замещение атома галогена. Сравнение химической активности галогена в кольце и в боковой цепи.

По углеводородному радикалу, связанному с галогеном, различают предельные галогенопроизводные (алкилгалогениды), непредельные (этиленовый, диеновый, ацетиленовый и другие типы непредельных радикалов), нафтеновые (циклоалкилгалогениды), ароматические. Это наиболее общий тип классификации галогенопроизводных. Внутри каждого вышенаписанного ряда различают галогенопроизводные по природе галогена: фтор-, хлор-, бром-, иодпроизводные; по числу атомов галогенов, содержащихся в молекуле: моно-, ди-, три- и т.д. полигалогидпроизводные.

Моногалогидпроизводные предельных углеводородов (алкилгалогениды) имеют общие формулы: $C_nH_{2n+1}-Hal$, $R-X$, где Hal (X): F, Cl, Br, I. В формуле алкилгалогенида по систематической номенклатуре (ИЮПАК) проводят нумерацию самой длинной и наиболее разветвленной цепи с того конца, ближе к которому атом галогена. Галоген называют как приставку, цифрой указывая его положение. Для простейших галогенопроизводных используется радикально-функциональная номенклатура. В зависимости от того, с каким атомом углерода (первичным, вторичным, третичным) связан атом галогена, различают первичные, вторичные, третичные галогенопроизводные. В ряду галогенопроизводных изомерия связана со строением углеродного скелета и с положением галогена в углеродной цепи.

Получают галогенированием алканов, присоединением галогенов и галогеноводородов к алкенам и алкинам, замещением гидроксогруппы в спиртах на галоген при действии галогеноводородных кислот. По реакционной способности галогеноводороды располагаются в ряд: $HI > HBr > HCl$. Замещение гидроксила легче всего происходит в третичных спиртах, потом во вторичных и труднее всего в первичных. Иодистый водород не всегда можно использовать для получения иодпроизводных, так как благодаря восстановительным свойствам иодистого водорода иодистые алкилы могут превращаться в углеводороды. Замещение гидроксильной группы в спиртах на галоген можно осуществить также с помощью галогенидов фосфора и серы.

Температуры кипения и плотности увеличиваются при переходе от фторпроизводных к иодпроизводным. Алкилгалогениды – это полярные вещества, практически нерастворимы в воде, хорошо растворимы в органических растворителях (этиловом спирте, диэтиловом эфире). Токсичны.

Алкилгалогениды являются реакционноспособными веществами и используются в органическом синтезе для получения различных функциональных производных. Связь $R^{+\delta} \rightarrow Hal^{-\delta}$ сильно поляризована, поэтому для алкилгалогенидов наиболее характерны реакции нуклеофильного замещения (S_N : S – substitution – замещение, N – nucleophilic – нуклеофильный). Скорость замещения атомов галогенов в алкилгалогенидах в значительной степени зависит от строения радикала, с которым связан атом галогена, а также от природы атома галогена, нуклеофильного реагента и растворителя. Реакции нуклеофильного замещения в зависимости от строения радикалов осуществляются по разным механизмам. Для первичных галогенопроизводных осуществляется одностадийный механизм нуклеофильного замещения. Реакции, протекающие по такому механизму, называют реакциями нуклеофильного замещения 2-го порядка (S_N2). В реакциях гидролиза, протекающих по этому механизму, скорость реакции пропорциональна концентрации гидроксильных ионов и концентрации галогеналкила. Бимолекулярный механизм не осуществляется для третичных галогенопроизводных, так как из-за стерических затруднений осложняется образование переходного состояния. По способности к замещению галогены располагаются в ряд $I > Br > Cl$. В реакциях нуклеофильного замещения в

молекулы органических соединений с помощью алкилгалогенидов вводят алкильные радикалы, т.е. они являются алкилирующими реагентами.

Алкилгалогениды способны отщеплять галогеноводороды с образованием алкенов. Реакции отщепления (элиминирования) могут проходить по мономолекулярному E1 и бимолекулярному E2 механизмам. Реакции замещения типа S_N1 обычно сопровождаются реакциями отщепления E1. Эти реакции конкурируют между собой: при гидролизе третичных галогеналкилов повышение температуры и концентрации щелочи увеличивает роль реакции элиминирования.

Ди- и полигалогенопроизводные могут иметь одинаковые или разные атомы галогенов у одного и того же или у разных атомов углерода. Галогенопроизводные с атомами галогена у одного и того же атома углерода называются **геминальными**; если же атомы галогена находятся у рядом стоящих атомов углерода – **вицинальными**. Ди- и полихлориды можно выделить из продуктов хлорирования алканов. Геминальные дигалоидпроизводные образуются при действии пентагалогенидов фосфора на альдегиды и кетоны. Ди- и полигалогенопроизводные, как и моногалогеналкилы, вступают в различные реакции нуклеофильного замещения.

В технике используются как растворители хлористый метилен CH₂Cl₂, хлороформ CHCl₃, четыреххлористый углерод CCl₄. Большое применение в технике охлаждения получили полифторхлоруглеводороды (фреоны), такие как CF₂Cl₂, CHF₂Cl, CClF₂-CF₂Cl и др. Хлорированием n-парафинов C₁₂-C₁₆ получают различные хлорпарафины, имеющие различное применение в зависимости от содержания хлора. Хлорпарафины с небольшим содержанием хлора (12-14%) применяют для синтеза ПАВ, с содержанием хлора 40-50% применяют в качестве пластификаторов и добавок к смазочным маслам, для пропитки тканей, чтобы придать гидрофобность и огнестойкость; хлорпарафины с содержанием ~70% хлора применяются как добавка к пластмассам и каучукам для придания им огнестойкости.

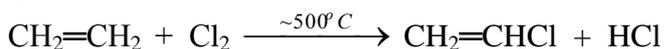
В названиях непредельных галогенопроизводных по систематической номенклатуре атом галогена обозначается приставкой, а двойная связь – окончанием; начало нумерации главной цепи с того конца, ближе к которому двойная связь.

CH₂=CH-CH₂Cl 3-хлор-1-пропен (системат.), хлористый аллил или аллилхлорид (радикально-функциональная номенклатура).

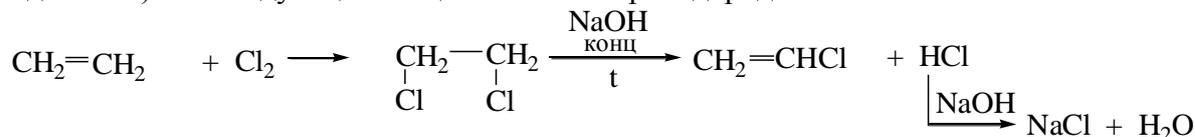
Для непредельных галогенопроизводных, как и для алкилгалогенидов, характерны реакции нуклеофильного замещения. Реакционная способность непредельных галогенопроизводных зависит от взаимного расположения атома галогена и двойной связи, по этому признаку их можно разделить на 3 группы:

I группа – атом галогена находится при атоме углерода, связанном двойной связью, эту группу называют винилгалогенидами CH₂=CH-Hal. II группа – атом галогена связан с атомом углерода в α-положении относительно двойной связи, эту группу называют аллилгалогенидами. III группа – атом галогена удален от двойной связи на два и более атомов углерода. Третья группа непредельных галогенопроизводных по свойствам существенно не отличается от алкилгалогенидов, с одной стороны, и от алкенов – с другой, т.е. практически отсутствует взаимное влияние атома галогена и двойной связи из-за удаленности их друг от друга.

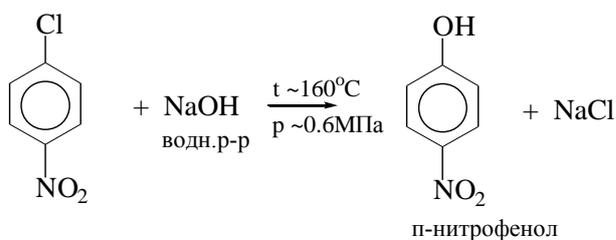
Из непредельных галогенопроизводных этой группы в технологии широко применяются винилхлорид и хлоропропен. Винилхлорид получают в основном высокотемпературным хлорированием этилена:



Используется также хлорирование этилена при низких температурах (реакция присоединения) с последующим отщеплением хлороводорода:



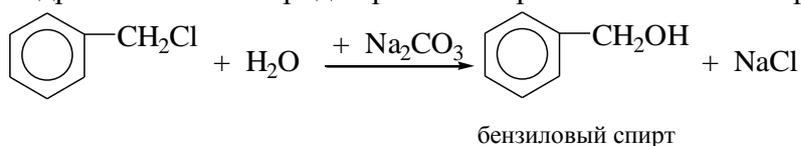
Хлоропропен получают хлорированием дивинила с последующим отщеплением хлороводорода:



Заместители I рода затрудняют нуклеофильное замещение. В реакциях электрофильного замещения, протекающих по бензольному кольцу, атом галогена является о-, п-ориентантом, затрудняющим замещение.

Бензилгалогениды по реакционной способности в реакциях нуклеофильного замещения близки к аллилгалогенидам. Реакции нуклеофильного замещения как по механизму S_N1 , так и по механизму S_N2 осуществляются легко.

Гидролиз бензилхлорида протекает при невысокой температуре в содовом растворе:



Как и в случае аллилгалогенидов бензильный катион $C_6H_5-CH_2^+$ обладает высокой стабильностью, благодаря эффекту сопряжения с π -электронами бензольного кольца.

Хлорбензол является промежуточным продуктом в производстве фенола, анилина, инсектицидов. Хлористый бензил используется для получения бензинового спирта, полупродукта парфюмерной промышленности.

Спирты и фенолы

Одноатомные спирты алифатического ряда. Гомологический ряд, изомерия. Номенклатура: историческая, рациональная, карбинольная, систематическая. Первичные, вторичные и третичные спирты. Электронное строение этилового спирта. Физические свойства. Растворимость в воде. Межмолекулярная водородная связь в спиртах. Способы получения спиртов: гидролиз галогеналканов, гидратация алкенов, восстановление карбонильных соединений. Получение спиртов гидролизом сложных эфиров и из аминов.

Многообразие химических свойств спиртов. Кислотно-основные свойства спиртов. Сравнение кислотных и основных свойств воды, первичных, вторичных и третичных спиртов. Взаимодействие с металлами. Нуклеофильное замещение гидроксогруппы. Взаимодействие с галогеноводородными кислотами, с галогенидами фосфора. Сложные эфиры минеральных кислот. Алкилирование спиртов, получение простых эфиров. Отщепление. Внутримолекулярная дегидратация, ориентация отщепления, правило Зайцева. Окисление спиртов. Действие окислителей на первичные, вторичные и третичные спирты.

Понятие о непредельных спиртах. Производные винилового спирта: винилацетат, поливиниловый спирт. Многоатомные спирты. Этиленгликоль, глицерин. Получение. Химические свойства. Кислотно-основные свойства. Тринитрат глицерина. Глицерат меди. Полигликоли, их значение для синтеза моющих средств.

Разница в строении фенолов и ароматических спиртов. Электронное строение фенола. Взаимное влияние бензольного кольца и гидроксильной группы. Методы получения фенолов. Химические свойства. Реакции электрофильного замещения в ядре: нитрование, галогенирование, алкилирование. Реакции гидроксильной группы: кислотные свойства, алкилирование, ацилирование, нуклеофильное замещение. Различия свойств фенолов и ароматических спиртов. Двухатомные и трехатомные фенолы. Пирокатехин, резорцин, гидрохинон. Пирогаллол. Использование фенолов в промышленности. Понятие о фенолформальдегидных смолах.

Спирты (алкоголи) – это производные углеводородов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены на соответствующее число гидроксильных групп –ОН. По строению углеводородного радикала различают предельные, непредельные и ароматические спирты. По числу гидроксильных групп в молекуле различают одно- и многоатомные спирты.

Последние подразделяются на двухатомные (гликоли), трехатомные (глицерины) и т.д. В зависимости от характера углеродного атома (первичный, вторичный, третичный), с которым связана гидроксильная группа, различают первичные, вторичные и третичные спирты.

Для названия спиртов используют тривиальную, рациональную (карбинольную), радикально-функциональную, систематическую номенклатуры. Некоторые спирты имеют тривиальное (исторически сложившееся) название. Например, простейший спирт $\text{CH}_3\text{-OH}$ называют древесным спиртом, так как раньше его получали сухой перегонкой древесины. Этиловый спирт $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ содержится в виноградном вине, отсюда его тривиальное название – винный спирт. Трехатомный спирт $\text{HOCH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{OH}$ по тривиальной номенклатуре называют глицерином (греч. glykeros – сладкий). Традиционно тривиальными названиями называют многие высшие спирты. По карбинольной номенклатуре одноатомные спирты рассматриваются как производные метилового спирта, называемого карбинолом. Название спирта составляется из названий радикалов, связанных с ближайшим к гидроксилу углеродным атомом, и добавлением слова «карбинол». По рациональной номенклатуре спирты называют по радикалу, связанному с гидроксильной группой, добавляя слово «спирт». Двухатомные спирты, гидроксогруппы которых находятся у соседних атомов углерода, можно рассматривать как производные простейшего двухатомного спирта этиленгликоля. Для названия спиртов по систематической номенклатуре выбирают самую длинную углеводородную цепь, нумеруя с того конца, где ближе расположена гидроксогруппа. Спирт называют как производное соответствующего алкана с добавлением суффикса «ол» (для двухатомных спиртов – «диол», трехатомных – «триол»), положение гидроксогруппы указывают цифрой.

Общая формула гомологического ряда предельных одноатомных спиртов $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$. Систематическое название гомологического ряда – **алканола**.

Для предельных одноатомных спиртов характерна структурная изомерия, представленная двумя типами изомеров, отличающихся

- строением углеродного скелета
- положением гидроксильной группы:

В ряду спиртов встречаются пространственные (оптические) изомеры. Например, оптическая изомерия характерна для *втор*-бутилового спирта.

Спирты могут быть получены каталитическим присоединением воды к этиленовым углеводородам (гидратация алкенов). Реакция присоединения протекает по правилу В.В. Марковникова. В качестве катализатора используют концентрированную серную кислоту. Одноатомные спирты также получают при щелочном гидролизе моногалогенопроизводных углеводородов при нагревании. При гидролизе полигалогенопроизводных углеводородов образуются многоатомные спирты. Еще одним способом получения спиртов является восстановление карбонильных соединений. В присутствии катализаторов (Ni, Pt, Pd) альдегиды восстанавливаются до первичных спиртов, а кетоны – до вторичных спиртов. Окислением этиленовых углеводородов в водных растворах можно получить двухатомные спирты (реакция Вагнера). Этиленовые углеводороды окисляют также кислородом воздуха на серебряных катализаторах до органических окисей (эпоксидов), которые гидролизуются до гликолей. Гидролиз сложных эфиров в присутствии щелочных или кислых катализаторов также является одним из методов получения спиртов. Трехатомный спирт глицерин получают гидролизом природных жиров и масел (сложных эфиров глицерина и высших карбоновых кислот).

Предельные одноатомные спирты от C_1 до C_{12} – жидкости, высшие спирты от C_{13} до C_{20} – мазеобразные вещества, от C_{21} и выше – твердые тела. Низшие спирты имеют специфический (алкогольный) запах, спирты с C_4 и C_5 – сладковатый удушливый запах, а от C_6 до C_{11} – неприятный запах. Высшие спирты запаха не имеют. Все спирты легче воды. Температура кипения спиртов нормального строения повышается с увеличением молекулярной массы. Спирты нормального строения кипят при более высокой температуре, чем спирты изостроения. Температура кипения спиртов выше, чем у галогеналканов или углеводородов с тем же числом углеродных атомов. Это свойство обусловлено тем, что спирты являются ассоциированными жидкостями за счет возникновения водородных связей.

Водородная связь имеет преимущественно электростатический характер. В молекулах спиртов наибольшей электроотрицательностью обладает атом кислорода, поэтому связь O–H сильно поляризована: общая пара электронов смещена к кислороду, который несет частичный отрицательный заряд (δ^-), а водород – частичный положительный (δ^+). Наличие этих зарядов обуславливает притяжение атома водорода одной молекулы и атома кислорода другой. Энергия водородной связи составляет 20–40 кДж/моль, что на порядок ниже энергии ковалентных связей ($E_{\text{св. H-O}} = 429$ кДж/моль). Так как количество водородных связей значительно, они оказывают существенное влияние на физические свойства веществ. Вещества с водородными связями имеют высокие температуры плавления и кипения, хорошо растворимы в воде. Образование водородных связей между молекулами спирта и воды обеспечивает хорошую растворимость низших спиртов в воде. Метиловый, этиловый и пропиловый спирты смешиваются с водой во всех отношениях. С увеличением молекулярной массы растворимость спиртов падает. Это объясняется проявлением гидрофобных свойств углеводородного радикала. Высшие спирты в воде не растворимы. Многоатомные спирты лучше растворяются в воде, чем одноатомные. Увеличение числа гидроксогрупп в молекуле спирта приводит к усилению ассоциации, как между молекулами спирта, так и между спиртом и молекулами воды в водных растворах. Молекулы связаны между собой многочисленными водородными связями, поэтому многоатомные спирты кипят при более высоких температурах. Возрастает вязкость этих соединений: если этанол – легкоподвижная жидкость, то для этиленгликоля и глицерина характерна высокая вязкость. За счет нескольких гидроксогрупп многоатомные спирты имеют сладкий вкус.

Химические свойства спиртов определяются реакционной способностью гидроксильной группы и строением связанного с ней углеводородного радикала. В молекулах одноатомных спиртов атомы углерода находятся в состоянии sp^3 -гибридизации, валентный угол C–O–H составляет $110^\circ 25'$. В молекулах спиртов наибольшей электроотрицательностью обладает атом кислорода, поэтому связь O–H сильно поляризована: пара электронов смещена к кислороду, который несет частичный отрицательный заряд (δ^-), а водород – частичный положительный (δ^+). Алкильные радикалы обладают электронодонорными свойствами, поэтому в спиртах под их влиянием электронная пара связи C–O смещается от атома углерода к атому кислорода, что уменьшает поляризацию связи O–H. Реакционная способность спиртов прежде всего определяется особенностями характеристик полярных связей O–H и C–O.

У многоатомных спиртов сохраняются все свойства спиртового гидроксила. Отличия состоят в том, что в реакции участвует одна или более гидроксогрупп, в результате могут получаться полные или неполные производные.

Спирты – вещества нейтральные, но в незначительной степени они проявляют амфотерные свойства. Атом водорода гидроксильной группы, обладая некоторой подвижностью, способен замещаться на активный металл; спирты при этом проявляют кислые свойства. Металлические производные спиртов называются алкоголятами; они являются нестойкими соединениями и при действии воды легко подвергаются гидролизу. Спирты обладают меньшей кислотностью, чем вода. Так K_a воды = $1,8 \cdot 10^{-16}$, а K_a спиртов = 10^{-18} . Относительно более сильной кислотой является метанол, его кислотность сравнима с кислотностью воды. Понижение кислотных свойств спиртов происходит под влиянием алкильного радикала, который проявляет положительный индукционный эффект и противодействует поляризации связи O–H. С увеличением размера и степени разветвленности алкильного радикала сила положительного индукционного эффекта возрастает. Поэтому кислотные свойства убывают при переходе от первичных к вторичным и далее – к третичным спиртам. У многоатомных спиртов кислотные свойства выражены сильнее, чем у одноатомных за счет большей подвижности атомов водорода соседних гидроксогрупп. Поэтому многоатомные спирты могут образовывать соли (гликоляты, глицераты) не только с активными металлами, но и с их оксидами, гидроксидами, а также с ионами тяжелых металлов. Образование солей с ионами меди(II) является качественной реакцией на многоатомные спирты, так как образующееся комплексное соединение имеет интенсивную васильковую окраску.

Спирты проявляют и основные свойства, реагируя на холоду с сильными минеральными кислотами, образуя соли алкиллоксония. Катион водорода неорганической кислоты присоединяется

к атому кислорода спирта по донорно-акцепторному механизму. Основные свойства спиртов в ряду (первичные, вторичные, третичные) возрастают благодаря усилению положительного индукционного эффекта радикала, что способствует повышению электронной плотности на атоме кислорода и облегчает присоединение протона. Однако сильными основаниями спирты не являются и при взаимодействии их солей с минеральными кислотами они выделяются в свободном состоянии.

При действии на спирты концентрированных галогеноводородных кислот при нагревании или галогенидов фосфора (PCl_3 , PCl_5), гидроксильная группа спирта замещается на галоген.

Спирты взаимодействуют с органическими и кислородсодержащими минеральными кислотами с образованием *сложных эфиров*. Эту реакцию называют реакцией *этерификации*. Для многоатомных спиртов также характерна реакция этерификации. При взаимодействии глицерина со смесью азотной и серной кислот получают тринитрат глицерина (неправильно называемый нитроглицерином). Тринитрат глицерина составляет основу динамита (75%). В малых дозах тринитрат глицерина обладает способностью расширять сосуды сердца, что широко применение в медицине.

При действии водоотнимающих средств (нагревание с концентрированной серной кислотой) спирты теряют молекулу воды. В зависимости от температуры реакции и количественных соотношений спирта и кислоты возможны два случая дегидратации.

При нагревании (130-150 °С) избытка спирта с концентрированной серной кислотой протекает *межмолекулярная дегидратация*, путем выделения молекулы воды за счет гидроксильных групп двух молекул спирта. При этом образуется *простой эфир*. При нагревании этиленгликоля в присутствии серной кислоты происходит межмолекулярная дегидратация с образованием циклического простого эфира – диоксана, который известен как хороший растворитель. При более высоких температурах (150-170 °С) и избытке серной кислоты отщепление воды происходит *внутримолекулярно*, то есть за счет одной молекулы спирта, с образованием алкена.

При пропускании паров первичных и вторичных спиртов над поверхностью нагретых (100-180 °С) мелкодробленых металлов (Cu, Ni, Pt, Pd) от спиртового атома углерода и гидроксильной группы отщепляются атомы водорода. При этом образуется газообразный водород и из первичного спирта – альдегид, а из вторичного – кетон.

Кислород воздуха окисляет спирты только при высокой температуре. При этом они горят: низшие (метиловый, этиловый) – почти несветящим, высшие – более ярким коптящим пламенем. Возможно также умеренное окисление спиртов. Первичные спирты окисляются до альдегидов, при дальнейшем окислении – до карбоновых кислот. Окислителями служат кислые растворы перманганата или бихромата калия, хромовая кислота, концентрированная азотная кислота. Вторичные спирты окисляются в более жестких условиях до кетонов. При окислении первичных и вторичных спиртов продукты окисления (альдегиды, кетоны) имеют тот же углеродный скелет, что и исходные спирты. Третичные спирты окисляются трудно, с разрывом углеродной цепи и образованием смеси карбоновых кислот и кетонов. Продукты окисления содержат меньшее число углеродных атомов, чем исходный спирт.

Метиловый спирт широко применяется в производстве формальдегида, полимерных материалов, используется в качестве растворителя для лаков, красителей, как добавка к бензину (он обладает высоким октановым числом).

Этиловый спирт в больших количествах потребляется в производстве синтетических каучуков, этилового эфира, хлороформа, этилацетата, уксусной кислоты, а также фотопленки, пороха, пластмасс. В качестве растворителя этанол применяется в производстве фармацевтических, душистых (духи, одеколон, туалетная вода) и красящих веществ. Он является хорошим антисептическим средством. Этанол добавляют в бензин и дизельное топливо для увеличения энергетических характеристик и снижения вредных веществ в выхлопных газах. Значительное количество этанола используют для приготовления спиртных напитков.

Этиленгликоль применяется в производстве синтетического каучука, полиуретановых смол, синтетических волокон (лавсан), в качестве пленкообразующих веществ для лаков и красок,

входит в состав антифризов (не замерзающих при низкой температуре жидкостей), печатных красок, взрывчатых веществ. Он находит применение в фармацевтической, парфюмерной, текстильной и табачной промышленности.

Глицерин используется в производстве взрывчатых веществ, лаков и смол (эпоксидные, глифталевые); это компонент эмульгаторов, антифризов, смазок, клеев, мыл, крема для обуви. Широко применяется в медицине, консервной, пищевой (добавки к ликерам, кондитерским изделиям, прохладительным напиткам), парфюмерно-косметической (для смягчения кожи, для предотвращения высыхания изделий), кожевенной, текстильной (для приготовления шпихты – клея для обработки основы тканей; аппретов – составов для окончательной обработки пряжи и тканей), полиграфической (компонент печатных красок для предохранения от высыхания) промышленности.

К высшим спиртам относятся спирты, которые в радикале содержат более десяти углеродных атомов. В свободном состоянии они практически не встречаются, а распространены в природе в виде сложных эфиров органических кислот – в восках, кашалотовом жире и жиропоте овечьей шерсти. Важнейшими из природных высших спиртов являются гераниол (главная составная часть розового масла) $C_{10}H_{17}OH$, лауриловый спирт $C_{12}H_{25}OH$, цетиловый спирт $C_{16}H_{33}OH$ (его выделяют из спермацета, добываемого из черепных полостей кашалота), олеиловый спирт $C_{18}H_{35}OH$, стеариловый спирт $C_{18}H_{37}OH$, цериловый спирт $C_{26}H_{53}OH$, мирициловый спирт $C_{31}H_{63}OH$. Последние два спирта входят в состав пчелиного воска.

Высшие спирты применяются во многих отраслях промышленности (горнорудной, текстильной, кожевенной, парфюмерной и др.). Важнейшие из них – пластификаторы ($C_{16}-C_{18}$), пеногасители (C_6-C_{18}), вещества для предотвращения испарения воды (например, из водоемов) ($C_{10}-C_{20}$), медицинские препараты ($C_{18}-C_{20}$), добавки к текстильным препаратам ($C_{12}-C_{20}$), смазочные масла, гидравлические жидкости, парфюмерно-косметическая продукция ($C_{12}-C_{18}$), антикоррозионные смазки ($C_{16}-C_{20}$), растворители ($C_{16}-C_{18}$). Но в основном высшие спирты линейного строения применяются для производства поверхностно-активных веществ (ПАВ) – алкилсульфатов ($R-CH_2-OSO_3Na$) – главной составной части синтетических моющих средств (СМС).

Если гидроксильная группа в молекуле спирта связана с непредельным радикалом, то такой спирт называют *непредельным*, или ненасыщенным. Спирты, содержащие кратную связь, могут иметь различное строение. В первом случае гидроксогруппа может находиться непосредственно при углеродном атоме с двойной связью, а во втором – при углероде, не связанном двойной связью. Этиленовые спирты неустойчивы и в свободном состоянии не встречаются. Образовавшись, они сразу изомеризуются в более устойчивые соединения – альдегиды или кетоны. Простые и сложные эфиры непредельных спиртов – устойчивые соединения. Эти эфиры можно получить взаимодействием ацетиленов со спиртами или карбоновыми кислотами. Виниловые эфиры легко полимеризуются, поэтому их применяют в качестве мономеров в производстве пластмасс. Поливиниловый спирт невозможно получить полимеризацией винилового спирта, поскольку последний неустойчив и в свободном виде не существует. Для получения поливинилового спирта подвергают гидролизу поливинилацетат. Поливиниловый спирт применяется для получения поливинилспиртовых волокон (винол, винилон, куралон). Интересны волокна на его основе, обладающие бактерицидными (биолан) и негорючими (фосрол) свойствами.

Непредельный спирт с гидроксогруппой при атоме углерода с простой связью – аллиловый спирт $CH_2=CH-CH_2-OH$ – продукт устойчивый. Его химические свойства определяются наличием гидроксильной группы и двойной связи. При окислении по двойной связи он превращается в глицерин. Эфиры аллилового спирта используются в производстве пластмасс. Непредельный спирт *цис*-3-гексенол-1 $C_2H_5-CH=CH-CH_2-CH_2-OH$ называют «спиртом листьев», так как при разбавлении он имеет запах листьев и свежей травы. Он содержится во многих фруктах, растениях и эфирных маслах. Применяют для составления парфюмерных композиций и как компонент пищевых эссенций.

Ароматические спирты – это гидроксильные производные ароматических углеводородов, в

которых гидроксогруппа связана с углеродом боковой цепи. По химическим свойствам ароматические спирты очень похожи на предельные алифатические спирты (реакции по гидроксогруппе); для них также характерны реакции электрофильного замещения в бензольном ядре (группа -R-OH является ориентантом I рода и направляет второй заместитель в *орто*- и *пара*-положения). Эфиры бензилового спирта с кислотами входят в состав эфирных масел многих цветов. Их получают синтетическим путем, применяют в парфюмерии. Так, бензилацетат $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-O-C(O)CH}_3$ имеет запах жасмина. Фенилэтиловый спирт – главная составная часть розового масла. Применяется в парфюмерии в качестве стабилизатора запахов (искусственное розовое масло).

Простые эфиры – это производные спиртов, образованные в результате замещения водорода гидроксильной группы на углеводородный радикал. Общая формула простых эфиров:



В первом случае оба радикала одинаковые, а во втором – разные. Простые эфиры с различными радикалами называются смешанными. Для простых эфиров характерен кислородный мостик -O- между двумя углеводородными радикалами. Для простых эфиров наиболее употребительны радикально-функциональная и систематическая номенклатуры. Радикально-функциональная номенклатура простых эфиров связана с названием углеводородных радикалов, соединенных с кислородным мостиком, и добавлением слова «эфир». Названия разных радикалов перечисляются в алфавитном порядке. По систематической номенклатуре простые эфиры называют как соответствующий углеводород (большой радикал), в котором атом водорода замещен алкоксильной группой (R-O-) с указанием ее положения. Для простых эфиров характерны два типа структурной изомерии: по строению углеродной цепи и по размеру углеводородного радикала. По общей формуле $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$ эфиры изомерны спиртам:

Простые эфиры в природе не встречаются. Их получают синтетическим путем. Простые эфиры образуются в результате межмолекулярной дегидратации спиртов, которая протекает при нагревании ($130\text{-}150^\circ\text{C}$) в присутствии концентрированной серной кислоты. Другой способ – взаимодействие алкоголятов с галогенопроизводными. При этом образуется простой эфир и выделяется соль галогеноводородной кислоты. Данный метод был предложен Вильямсоном, он удобен для получения смешанных простых эфиров.

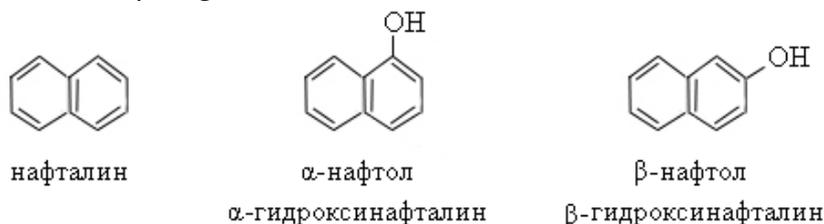
Два первых представителя простых эфиров (диметиловый и метилэтиловый) при обычных условиях – газы. Все остальные эфиры – летучие бесцветные жидкости, которые кипят при более низких температурах, чем соответствующие спирты. Это связано с отсутствием водородных связей между молекулами эфиров. Эфиры плохо растворимы в воде, хорошо – в органических растворителях. Их плотность ниже 1. Они обладают характерным приятным запахом.

Простые эфиры – нейтральные и инертные соединения. Они не гидролизуются и не разлагаются водой на исходные спирты. Безводные (абсолютные) эфиры на холоду не реагируют с металлическим натрием, хлоридом фосфора и большинством разбавленных минеральных кислот. Химические превращения простых эфиров связаны главным образом с полярной связью C-O и присутствием атома кислорода с неподеленной электронной парой.

Простые эфиры проявляют очень слабые основные свойства благодаря неподеленной электронной паре кислорода. При взаимодействии с сильными минеральными кислотами они образуют соли оксония. Это одно из важных свойств простых эфиров, которое имеет отношение к расщеплению связи C-O и обусловлено ее полярностью. Простые эфиры могут расщепляться концентрированными галогеноводородными кислотами. Простые эфиры могут расщепляться при нагревании в присутствии концентрированной серной кислоты. При нагревании металлический натрий расщепляет простые эфиры с образованием алкоголята и натрийорганического соединения.

Наиболее важным представителем простых эфиров является диэтиловый эфир $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C}_2\text{H}_5$. Он применяется в качестве растворителя (животных и растительных жиров, природных и синтетических смол, алкалоидов), в производстве бездымного пороха, коллодия, искусственного шелка, как экстрагент для разделения плутония и продуктов его деления при получении и переработке ядерного горючего, при выделении урана из руд. В медицине его используют для наркоза, усиления сердечной деятельности, как анестезирующее средство.

Фенолы – это производные ароматических углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода бензольного ядра замещены на гидроксильную группу. Общая формула фенолов $Ar-OH$, где Ar – ароматический радикал. Простейший представитель класса – фенол. В зависимости от количества гидроксильных групп в ядре различают одно-, двух-, трехатомные фенолы. Метильному гомологу фенола соответствуют три изомера. Метилфенолы обычно называются *крезолами*. К фенолам относятся также гидроксильные производные нафталина – *нафтолы*. В соответствии с особенностями строения нафталина они существуют в виде двух изомеров – α - и β -нафтола:



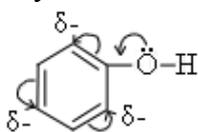
Для названия фенолов часто используют тривиальные названия. Так, ближайшие гомологи фенола называют крезолами. По систематической номенклатуре (чаще для замещенных фенолов) фенолы называют как гидроксипроизводные соответствующего ароматического углеводорода с добавлением суффикса «ол». Атомы углерода в бензольном кольце принято обозначать цифрами от 1 до 6, начиная с атома углерода, связанного с гидроксильной группой.

Природным источником фенола и крезолов служит каменный уголь. Большую часть фенолов получают синтетическими способами.

Синтез на основе кумола (изопропилбензола) имеет промышленное значение и ценен тем, что позволяет одновременно получать два технически важных продукта (фенол и ацетон) из дешевого сырья (нефть, газы крекинга нефти). В качестве исходного сырья используют бензол и пропилен. Кумол при окислении кислородом воздуха превращается в гидропероксид, который под действием водного раствора кислоты распадается с образованием фенола и ацетона. В основе промышленных методов получения фенолов также лежит реакция щелочного плавления солей ароматических сульфокислот. Соль ароматической сульфокислоты сплавляют с твердой щелочью при температуре 320-350°C. При этом образуется фенол, который с избытком щелочи сразу образует фенолят, последний разлагают кислотой и выделяют фенол. В технике получают фенол гидролизом ароматических галогенопроизводных. Хлорбензол гидролизуют с образованием фенола действием концентрированной щелочи в жестких условиях (30 МПа, 350-400°C, катализатор – порошкообразная медь). Одним из методов получения фенола является окислительное декарбоксилирование ароматических карбоновых кислот, которое протекает при температуре 200-300 °C в присутствии солей меди(II).

Фенолы – обычно кристаллические бесцветные вещества, но легко окисляются и могут быть окрашены за счет продуктов окисления, трудно растворимые в воде. С увеличением числа гидроксильных групп растворимость некоторых фенолов увеличивается, а также возрастают температуры плавления и кипения, что обусловлено образованием межмолекулярных водородных связей. Фенолы являются антисептиками, ядовиты, при попадании на кожу вызывают ожоги.

По своему строению фенолы аналогичны спиртам. Однако гидроксогруппа и связанное с ней бензольное ядро оказывают сильное влияние друг на друга, что обуславливает специфичность свойств фенолов. Со стороны гидроксильного кислорода, как более электроотрицательного атома, на бензольное кольцо действует отрицательный индукционный эффект (-I), который невелик. В результате перекрывания π -электронного облака бензольного ядра и p -орбитали атома кислорода, несущей неподеленную электронную пару, возникает мезомерный эффект (p, π -сопряжение).



Положительный мезомерный эффект в фенолах значительно сильнее противоположно направленного индукционного эффекта. Вследствие сопряжения связь C-O становится короче и прочнее. В то же время связь O-H значительно ослабляется и становится более

полярной. Атом водорода гидроксильной группы может отщепляться в виде протона с образованием фенолят-иона. В свою очередь реакционная способность бензольного ядра под влиянием

гидроксильной группы в реакциях электрофильного замещения резко повышается по сравнению с незамещенным бензолом. Ядро обогащается электронной плотностью, избыток отрицательного заряда концентрируется в *орто*- и *пара*- положениях по отношению к гидроксильной группе, поэтому реакции S_E типа протекают у фенолов гораздо легче. Фенолы обнаруживают высокую реакционную способность, проявляя два ряда свойств: по фенольной гидроксогруппе и ароматическому ядру.

• **Реакции фенольного гидроксила**

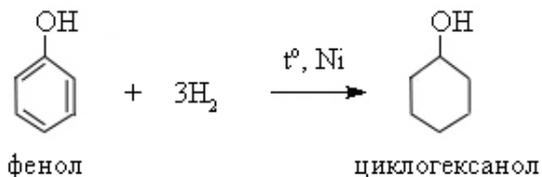
Кислотные свойства фенолов. Фенолы реагируют со щелочами, образуя феноляты. Феноляты являются аналогами алколюлятов спиртов. Алколюляты – нестойкие соединения и нацело гидролизуются водой, тогда как феноляты более устойчивы к гидролизу. Из этого следует, что в фенолах, благодаря влиянию ароматического ядра, водород гидроксила подвижнее, чем в спиртах, и они обладают большими, чем спирты, кислыми свойствами. Однако фенолы – очень слабые кислоты. Они не окрашивают лакмус в красный цвет; даже такая слабая кислота как угольная вытесняет их из фенолятов. Кислотность фенолов зависит от характера заместителей в ядре. Электронодонорные заместители (например, аминогруппы) влияют незначительно. Введение в бензольное ядро электроноакцепторных заместителей (нитрогруппы, галогены) приводит к увеличению кислотных свойств фенола. Например, тринитрофенол (пикриновая кислота) по силе приближается к соляной кислоте.

С $FeCl_3$ в разбавленных водных или спиртовых растворах фенол образует комплексную соль, окрашенную в фиолетовый цвет. Эта реакция является качественной на фенол.

Для получения простых эфиров на феноляты действуют алкилгалогенидами или арилгалогенидами. В первом случае образуются смешанные – жирно-ароматические простые эфиры. При действии на фенолы галогенангидридов или ангидридов карбоновых кислот в щелочной среде образуются сложные эфиры. Введение в фенольный гидроксил кислотных (ацильных) остатков называют реакцией ацилирования фенолов.

• **Реакции фенолов по ароматическому ядру**

При каталитическом гидрировании фенола образуется циклогексанол:



Циклогексанол при окислении превращается в циклогексанон или в адипиновую кислоту, которые применяются в производстве синтетических волокон – капрона и анида (найлона).

Гидроксильная группа в феноле, являясь ориентантом I рода, приводит к повышению электронной плотности в *орто*- и *пара*-положениях бензольного кольца. Это значительно облегчает реакции электрофильного замещения. Большой практический интерес представляет нитрование фенолов. При действии на фенол разбавленной азотной кислоты образуется смесь *о*- и *п*-нитрофенолов. Если использовать концентрированную кислоту, конечным продуктом нитрования будет 2,4,6-тринитрофенол (пикриновая кислота). Пикриновая кислота и её аммонийные соли обладают взрывчатыми свойствами, не уступающими по силе тротилу. Фенол легко бромруется при обычных условиях действием бромной воды. При этом замещение идет во все возможные (три) положения: наблюдается быстрое обесцвечивание бромной воды и выпадение белого осадка 2,4,6-tribромфенола. Эта реакция является качественной на фенолы. Фенол легко сульфировается при комнатной температуре концентрированной серной кислотой с образованием преимущественно *о*-изомера. При повышенной температуре (100°C) в реакционной смеси накапливается *п*-изомер.

Повышенная электронная плотность в ядре фенола делает его чувствительным к воздействию окислителей. При действии хромовой смесью фенол окисляется до *п*-бензохинона.

Фенолоальдегидные полимеры синтезируются при поликонденсации фенолов (фенол, крезол, резорцин) с альдегидами (формальдегид, ацетальдегид, фурфурол). Наибольшее практическое значение имеют фенолоформальдегидные полимеры, полученные поликонденсацией фенола с формальдегидом. Под влиянием катализаторов фенолы вступают в конденсацию с формальдегидом. Реакция протекает за счет атомов водорода фенола в *орто*- и *пара*-положениях

по отношению к гидроксогруппе и за счет атома кислорода карбонильной группы альдегида. Фенолформальдегидные полимеры применяются для изготовления клеев, лаков, в производстве прессовочных порошков, пенопластов.

Фенол в больших количествах используется для получения пластических масс (конденсация с формальдегидом). На основе фенолформальдегидных смол готовят лаки и пленкообразователи, связующие и клеи, наполнители, пропиточные материалы и пенопласты, стабилизаторы полимерных материалов и синтетические дубильные вещества. Фенол используют для синтеза ϵ -капролактама, адипиновой кислоты, на основе которых получают синтетические волокна (капрон, анид). Фенол применяется в производстве анилина, лекарственных препаратов (салициловая кислота), красителей, взрывчатых веществ (пикриновая кислота), индикаторов (фенолфталеин), пестицидов. Фенол и его производные обладают бактерицидными свойствами, поэтому долгое время растворы фенола (карболовая кислота) использовались в качестве дезинфицирующего средства. Крезолы применяются для получения пластических масс, азокрасителей, инсектицидов, фунгицидов, гербицидов, дезинфицирующих веществ. По мере усложнения алкильного радикала токсичность гомологов бензола уменьшается, а бактерицидная активность увеличивается. Так, бактерицидная активность крезола в два раза выше, чем фенола, а амил-*m*-крезола – в 250 раз.

Пирокатехин применяется в фотографии в качестве проявителя, для получения адреналина, как исходный продукт в органическом синтезе. Резорцин используется для получения красителей, резорцино-альдегидных смол, в производстве стабилизаторов и пластификаторов полимеров, антисептиков. Гидрохинон широко используется в фотографии как проявитель, в производстве красителей, лекарственных веществ, фотоматериалов, антиоксидантов для каучуков, пищевых продуктов. Пирогаллол применяют в производстве красителей для меха и волос, как восстановитель в органическом синтезе, проявляющее вещество в фотографии, поглощающее вещество в газоанализаторах, присадка к смазочным маслам. Флороглюцин используется как компонент светочувствительных бумаг и пленок, аналитический реагент для обнаружения пентоз, вулканизирующий агент для каучуков.

Альдегиды и кетоны

Гомологические ряды альдегидов и кетонов. Изомерия, номенклатура. Электронное строение карбонильной группы, ее влияние на углеводородный радикал. Полярность карбонильной группы. Физические свойства альдегидов и кетонов. Способы получения альдегидов и кетонов: окисление и дегидрирование спиртов, пиролиз кальциевых солей карбоновых кислот, гидролиз геминальных дигалогенопроизводных, гидратация ацетиленовых углеводородов. Химические свойства альдегидов и кетонов. Реакции нуклеофильного присоединения к карбонильной группе. Примеры реакций: присоединение цианистоводородной кислоты, гидросульфита натрия, спиртов, аммиака и его производных. Реакции с участием α -водородного атома.

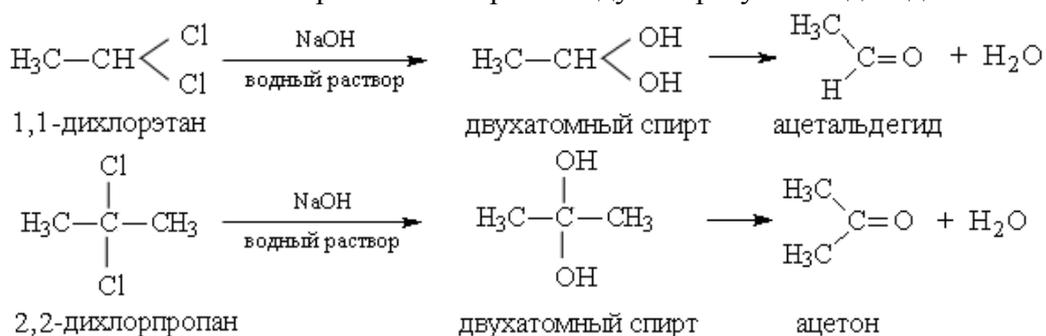
Енолизация альдегидов и кетонов в щелочной и кислой среде. Альдольная конденсация. Кротоновая конденсация. Окислительно-восстановительные реакции. Восстановление альдегидов и кетонов в спирты. Окисление альдегидов и кетонов, правило Попова. Качественные реакции альдегидов: реакция серебряного зеркала, взаимное действие с гидроксидом меди. Реакции Канниццаро и Тищенко. Реакции замещения α -водородных атомов на галоген. Взаимодействие с пентахлоридом фосфора. Важнейшие представители. Применение. Ароматические альдегиды и кетоны. Способы получения бензальдегида, ацетофенона и бензофенона. Реакции, общие с алифатическими альдегидами и кетонами. Бензоиновая конденсация. Окисление. Реакции Канниццаро и Тищенко.

Альдегиды и кетоны относятся к карбонильным соединениям – органическим веществам, в молекулах которых имеется группа $>C=O$ (карбонил или оксогруппа). В альдегидах карбонильная группа связана с одним углеводородным радикалом $R-CH=O$. Функциональная группа $-CH=O$ называется альдегидной. В кетонах карбонильная группа связана с двумя углеводородными радикалами: $R_2C=O$, $R-CO-R'$. Функциональная группа $>C=O$ называется кето-группой. По строению углеродной цепи карбонильные соединения могут быть предельными, непредельными и ароматическими.

Для названия альдегидов и кетонов используют тривиальную, рациональную и

систематическую номенклатуры. Для некоторых альдегидов часто используют тривиальные названия, сложившиеся исторически, которые образуются от тривиальных названий соответствующих карбоновых кислот. Положение заместителей указывают буквами греческого алфавита – α , β , γ и т.д. Систематические названия альдегидов образуются от названия соответствующего углеводорода с добавлением суффикса «аль». Углеродную цепь нумеруют, начиная с карбонильного углерода, положение функциональных групп и различных заместителей указывают цифрами. По рациональной номенклатуре названия образуются от уксусного альдегида путем перечисления радикалов, замещающих атомы водорода в метильной группе. Таким образом, рациональные названия даются, начиная с третьего представителя гомологического ряда. В отличие от альдегидной, кетонная группа $>C=O$ может находиться также в середине углеводородной цепи, поэтому в систематической номенклатуре углеродную цепь нумеруют с того края, где ближе кето-группа. Название образуют от соответствующего углеводорода, добавляя суффикс «он», положение кето-группы и других заместителей указывают цифрами. При образовании рациональных названий перечисляют радикалы в порядке увеличения и добавляют слово «кетон». Для некоторых кетонов сохранились тривиальные названия.

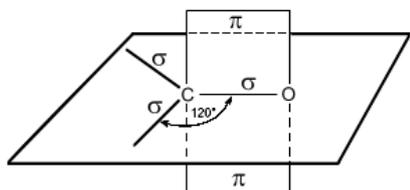
Для карбонильных соединений характерна изомерия углеродного скелета, который может иметь как нормальную (неразветвленную) цепь, так и разветвленную, а также межклассовая изомерия альдегидов с кетонами. Наиболее универсальный способ – окисление спиртов, при этом из первичных спиртов образуются альдегиды, а из вторичных – кетоны. Другой способ – каталитическая гидратация ацетилена промежуточное соединение – виниловый спирт. Если вместо ацетилена взять другой алкин, получится кетон. Ароматические кетоны, например, ацетофенон, получают каталитическим замещением ацетильной группой водорода в ароматическом ядре. Еще одним методом получения карбонильных соединений является пиролиз кальциевых или бариевых солей карбоновых кислот. Пиролиз – это нагревание без доступа воздуха. Для синтеза могут быть использованы как соли одной кислоты, так и смешанные соли. Если в составе соли присутствует остаток муравьиной кислоты, то при пиролизе образуется альдегид, а если входят остатки других кислот, образуется кетон. При одинаковых радикалах образуются симметричные кетоны, при разных радикалах – несимметричные. Альдегиды и кетоны получают также гидролизом дигалогенопроизводных действием водного раствора щелочи. Если оба атома галогена находятся у первого углеродного атома, образуются альдегиды, а если у других – кетоны. Реакция гидролиза проходит стадию образования двухатомного спирта, содержащего две гидроксильные группы у одного атома углерода. Такие спирты вследствие своей неустойчивости в момент образования теряют воду и образуют альдегиды или кетоны:



Простейший альдегид – муравьиный – газ с весьма резким запахом. Другие низшие альдегиды – жидкости, хорошо растворимые в воде. Альдегиды обладают удушливым запахом, который при многократном разведении становится приятным, напоминая запах плодов. Альдегиды кипят при более низкой температуре, чем спирты с тем же числом углеродных атомов. Это связано с отсутствием в альдегидах водородных связей. В то же время температура кипения альдегидов выше, чем у соответствующих по молекулярной массе углеводородов, что связано с высокой полярностью альдегидов.

Низшие кетоны – жидкости, легко растворимые в воде. В основном кетоны обладают приятным запахом, напоминающим запах цветов. Как и альдегиды, кетоны кипят при более низкой температуре, чем соответствующие спирты, однако более высокой, чем углеводороды.

Альдегиды и кетоны характеризуются высокой реакционной способностью. Большая часть их реакций обусловлена наличием карбонильной группы. Атом углерода в карбонильной группе находится в состоянии sp^2 -гибридизации и образует три σ -связи (одна из них – связь C–O), которые расположены в одной плоскости под углом 120° друг к другу.



Двойная связь карбонильной группы по физической природе сходна с двойной связью между углеродными атомами, т. е. состоит из σ - и π -связей, последняя из которых образована р-электронами атомов углерода и кислорода. Ввиду большей электроотрицательности атома кислорода по сравнению с атомом углерода, связь C=O сильно поляризована за счет смещения электронной плотности π -связи к атому кислорода. В результате

на атоме кислорода возникает частичный отрицательный (δ^-), а на атоме углерода – частичный положительный (δ^+) заряды. Благодаря поляризации атом углерода карбонильной группы обладает электрофильными свойствами и способен реагировать с нуклеофильными реагентами. Важнейшими реакциями альдегидов являются реакции нуклеофильного присоединения по двойной связи карбонильной группы. Во всех случаях кетоны менее реакционноспособны, чем альдегиды, в частности из-за пространственных затруднений, создаваемых двумя органическими группами R; наиболее легко участвует в реакциях формальдегид $H_2C=O$.

Альдегиды и кетоны реагируют с синильной кислотой HCN, образуя оксинитрилы – соединения, содержащие у одного атома углерода OH- и CN-группу. Реакция позволяет увеличивать углеродную цепь (возникает новая связь C-C).

При взаимодействии со спиртами альдегиды образуют полуацетали – соединения, содержащие одновременно алкокси- и гидроксигруппу у одного атома углерода. Полуацетали могут далее реагировать с еще одной молекулой спирта, образуя полные ацетали – соединения, где у одного атома углерода находятся одновременно две RO-группы. Реакцию катализируют кислоты и основания. В случае кетонов присоединение спиртов к двойной связи C=O затруднено.

Присоединение гидросульфита натрия дает кристаллические вещества, обычно называемые гидросульфитными производными альдегидов и кетонов. Эти производные легко гидролизуются в любых средах, приводя к исходному карбонильному соединению. Так, при нагревании с раствором соды гидросульфитного производного уксусного альдегида образуется собственно уксусный альдегид. Это свойство используется для очистки альдегидов и выделения их из смесей. Следует отметить, что в реакцию с гидросульфитом натрия вступают только метилкетоны, т. е. кетоны, имеющие группировку CH_3 . Точно так же (раскрывая двойную связь C=O) аммиак реагирует с альдегидами и кетонами. Продукты присоединения неустойчивы и конденсируются с выделением воды и образованием двойной связи C=N. Продуктами реакции являются имины. В случае взаимодействия формальдегида с аммиаком происходит циклизация трех промежуточных молекул, в результате получается каркасное соединение гексаметилентетрамин, используемое в медицине как препарат уротропин.

Для альдегидов и кетонов возможна конденсация, проходящая между двумя молекулами одного и того же соединения. При такой конденсации альдегидов двойная связь одной из молекул раскрывается, образуется соединение, содержащее одновременно альдегидную и OH-группу, называемое альдолом (альдегидоспирт). Протекающую конденсацию называют соответственно альдольной; эту реакцию катализируют основания. Полученный альдоль может далее конденсироваться с образованием двойной связи C=C и выделением конденсационной воды. В итоге получается ненасыщенный альдегид. Такую конденсацию называют кротоновой по названию первого соединения в ряду ненасыщенных альдегидов. Кетоны также способны участвовать в альдольной конденсации, а вторая стадия – кротоновая конденсация – для них затруднена. В альдольной конденсации могут совместно участвовать молекулы различных альдегидов, а также одновременно альдегид и кетон; во всех случаях происходит удлинение углеродной цепи. Получившийся на последней стадии кротоновый альдегид, обладая всеми свойствами альдегидов, может далее участвовать в альдольной и кротоновой конденсации при взаимодействии с очередной порцией ацетальдегида, из которого он и был получен. Таким

способом можно удлинять углеводородную цепь, получая соединения, в которых чередуются простые и двойные связи: $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$. Конденсация альдегидов и кетонов с фенолами идет с удалением карбонильного атома O (в виде воды), а метиленовая группа CH_2 или замещенная метиленовая группа (CHR либо CR_2) встраивается между двумя молекулами фенола. Наиболее широко эту реакцию применяют для получения фенолоформальдегидных смол.

Фенолформальдегидные смолы – первенцы промышленных синтетических смол, их производство под названием "бакелит" было впервые начато в 1909 г. Они используются в производстве различных пластмасс, которые в сочетании с разными наполнителями называются фенопластами. Фенолформальдегидные смолы применяются при изготовлении клеев и лаков, эмалей, красок, термоизоляционных материалов, древесных пластиков, литейных форм и др.

Полимеризация карбонильных соединений протекает с раскрытием двойной связи $\text{C}=\text{O}$ и свойственна в основном альдегидам. При упаривании в вакууме водных растворов формальдегида образуется смесь циклических соединений (в основном, триоксиметилена) и линейных продуктов с незначительной длиной цепи $n = 8-12$ (параформ). Полимеризацией циклического продукта получают полиформальдегид – полимер с высокой прочностью и хорошими электроизоляционными свойствами, используемый как конструкционный материал в машино- и приборостроении.

Альдегиды и кетоны представляют собой как бы промежуточные соединения между спиртами и карбоновыми кислотами: восстановление приводит к спиртам, а окисление – к карбоновым кислотам. При действии H_2 (в присутствии катализатора Pt или Ni) либо других восстанавливающих реагентов, например, LiAlH_4 , альдегиды восстанавливаются, образуя первичные спирты, а кетоны – вторичные спирты. Окисление альдегидов до карбоновых кислот проходит достаточно легко в присутствии O_2 или при действии слабых окислителей – таких как аммиачный раствор гидроксида серебра. Эта реакция сопровождается образованием серебряного зеркала на внутренней поверхности пробирки, ее используют для качественного обнаружения альдегидной группы. Еще одной характерной реакцией является окисление альдегидов гидроксидом меди(II) (реактивом Фелинга). При этом альдегид окисляется до кислоты, а гидроксид меди(II) (голубого цвета) восстанавливается до гидроксида меди(I) (желтого цвета), который разлагается на воду и оксид меди(I) (красного цвета).

Муравьиный альдегид (формальдегид) занимает особое место в ряду альдегидов. В связи с отсутствием у муравьиного альдегида радикала, ему присущи некоторые специфические свойства. Окисление формальдегида осуществляется до диоксида углерода – CO_2 .

Дополнительным подтверждением того, что альдегиды занимают промежуточное положение между спиртами и кислотами, служит реакция самоокисления-самовосстановления, в результате которой из двух молекул альдегида получаются спирт и карбоновая кислота, т.е. одна молекула альдегида окисляется, а другая восстанавливается. Это реакция Канниццаро. В нее вступают альдегиды, не содержащие атомов водорода у α -углеродного атома и не способные к альдольной конденсации. Реакция происходит в щелочной среде.

В присутствии алкоголятов алюминия в реакцию самоокисления-самовосстановления могут вступать альдегиды любого строения. При этом два полученных соединения – спирт и карбоновая кислота – далее реагируют между собой, образуя сложный эфир. Это реакция Тищенко.

В отличие от альдегидов кетоны более устойчивы к окислению. Кислород воздуха и слабые окислители не окисляют кетоны. Кетоны не дают реакции "серебряного зеркала" и не реагируют с гидроксидом меди(II). При действии сильных окислителей в жестких условиях углеродная цепь молекулы кетона разрушается рядом с карбонильной группой и образуются кислоты (иногда кетоны в зависимости от строения исходного кетона) с меньшим числом атомов углерода.

Формальдегид $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ (его водный раствор называют формалином) используют как дубитель кожи и консервант биологических препаратов, для дезинфекции зерно- и овощехранилищ, теплиц, парников, для протравливания семян перед посевом, а также в производстве некоторых лекарственных препаратов. Кроме того, он используется для получения карбамидных смол при взаимодействии с мочевиной, на основе которых производятся пластмассы, необходимые для электротехники. Уксусный альдегид является исходным сырьем для получения в промышленном

масштабе уксусной кислоты, уксусного ангидрида, этилового спирта, этилацетата и других ценных продуктов, а при конденсации с аминами и фенолами – различных синтетических смол.

Некоторые из альдегидов были сначала найдены в составе эфирных масел растений, а позже искусственно синтезированы. Алифатический альдегид $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{C}(\text{H})=\text{O}$ (тривиальное название – пеларгоновый альдегид) содержится в эфирных маслах цитрусовых растений, обладает запахом апельсина, его используют как пищевой ароматизатор. Бензальдегид $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{H})=\text{O}$ с запахом горького миндаля содержится в миндальном масле и в эфирном масле эвкалипта. Синтетический бензальдегид используется в пищевых ароматических эссенциях и в парфюмерных композициях. Ароматический альдегид ванилин содержится в плодах тропического растения ванили; сейчас чаще используется синтетический ванилин – широко известная ароматизирующая добавка в кондитерские изделия.

Широкое промышленное применение имеет простейший представитель кетонов – ацетон, который является ценным растворителем, используемым в лакокрасочной промышленности, в производстве искусственного шелка, киноплёнки, бездымного пороха. Он служит также исходным сырьём при производстве метакриловой кислоты, метилметакрилата (производство небьющегося органического стекла), метилизобутилкетона и др. Ароматический кетон бензофенон $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{O}$ с приятным запахом герани, используется в парфюмерных композициях и для ароматизации мыла. Это вещество и его производные способны поглощать УФ-лучи, что определило их применение в кремах и лосьонах от загара, кроме того, некоторые производные бензофенона обладают противомикробной активностью и применяются в качестве консервантов. Способность альдегидов и кетонов участвовать в различных превращениях определила их основное применение в качестве исходных соединений для синтеза разнообразных органических веществ: спиртов, карбоновых кислот и их ангидридов, лекарственных препаратов (уротропин), полимерных продуктов (фенолоформальдегидные смолы, полиформальдегид), в производстве всевозможных душистых веществ (на основе бензальдегида) и красителей.

Карбоновые кислоты

Строение и классификация карбоновых кислот. Электронное строение карбоксильной группы. Взаимное влияние гидроксильной и карбонильной групп. Предельные монокарбоновые кислоты. Гомологический ряд, изомерия, номенклатура. Методы синтеза: окисление спиртов и альдегидов; гидролиз тригалогенопроизводных и нитрилов; гидролиз жиров и масел. Физические свойства карбоновых кислот. Межмолекулярные водородные связи. Химические свойства. Кислотные свойства. Сравнение кислотных свойств минеральных кислот, органических кислот, воды и спиртов. Влияние строения радикала и заместителей в цепи на кислотные свойства карбоновых кислот. Соли. Использование солей карбоновых кислот для получения алканов, альдегидов и кетонов. Основные свойства карбоновых кислот. Влияние карбоксильной группы на подвижность α -водородного атома. Галогенирование кислот. Нуклеофильное замещение гидроксильной группы. Функциональные производные карбоновых кислот. Хлорангидриды, ангидриды: получение, использование в качестве ацилирующих агентов. Сложные эфиры карбоновых кислот. Этерификация. Гидролиз сложных эфиров. Амиды, способы получения. Отдельные представители предельных монокарбоновых кислот: муравьиная, уксусная, пальмитиновая, стеариновая кислоты.

Непредельные кислоты жирного ряда. Номенклатура, изомерия. Акриловая, метакриловая, кротоновая, изокротоновая, винилуксусная кислоты. Геометрическая изомерия непредельных кислот. Реакции присоединения к α,β -непредельным кислотам через стадию 1,4-присоединения. Полимеризация эфиров акриловой и метакриловой кислот. Непредельные высшие карбоновые кислоты: олеиновая, линолевая, линоленовая.

Жиры. Строение триглицеридов. Высшие жирные предельные и непредельные кислоты, входящие в состав жиров. Гидролиз жиров. Гидрирование. Мыла, получение из жиров. Синтетические моющие средства.

Дикарбоновые кислоты. Получение, свойства. Сравнение кислотных свойств одноосновных и двухосновных кислот. Отдельные представители: щавелевая, янтарная, глутаровая, адипиновая кислоты. Ароматические карбоновые кислоты. Получение бензойной кислоты. Химические

свойства. Кислотные свойства, соли, сложные эфиры, декарбоксилирование. Реакции по бензольному кольцу. Дикарбоновые ароматические кислоты: фталевая, изофталевая, терефталевая кислоты. Использование диалкилфталатов в качестве репеллентов и пластификаторов. Глифталевые смолы. Полиэтилентерефталат.

Карбоновые кислоты – это органические соединения, производные углеводородов, содержащие одну или несколько карбоксильных групп –COOH. Карбоксильная группа содержит две функциональные группы – карбонил $>C=O$ и гидроксил –OH, непосредственно связанные друг с другом. Карбоновые кислоты классифицируют по двум структурным признакам.

По числу карбоксильных групп кислоты подразделяются на:

- одноосновные (монокрбоновые)
- многоосновные (дикарбоновые, трикарбоновые и т.д.).

По характеру углеводородного радикала различают кислоты:

- предельные – например, $CH_3CH_2CH_2COOH$;
- непредельные – $CH_2=CHCH_2COOH$;
- ароматические – RC_6H_4COOH .

Для карбоновых кислот часто используют тривиальные названия: муравьиная, уксусная, масляная и др. Карбоновые кислоты с числом атомов углерода выше 6 называют высшими (жирными) кислотами. Название "жирные" эти кислоты получили потому, что большинство из них могут быть выделены из жиров. По рациональной номенклатуре названия образуются от уксусной кислоты, путем перечисления заместителей в метильной группе. Систематические названия предельных монокрбоновых кислот даются по названию соответствующего углеводорода с добавлением суффикса **-овая** и слова **кислота**. Углеводородную цепь нумеруют, начиная с атома углерода карбоксильной группы. Названия непредельных карбоновых кислот образуются от соответствующего непредельного углеводорода (с окончанием **-ен** или **-ин**). Положение кратной связи указывается цифрой. Ароматические карбоновые кислоты называются от соответствующего ароматического углеводорода с окончанием **карбоновая кислота**. Также распространены тривиальные названия. Дикарбоновые кислоты содержат две карбоксильные группы в главной цепи. Поэтому систематические названия образуются путем прибавления к названию соответствующего углеводорода окончания **-диовая** и слова **кислота**. Отняв у карбоновой кислоты группу –OH, получают ацильный радикал $RC(O)-$. Названия ацильных радикалов образуют от названий соответствующих систематических или тривиальных названий карбоновых кислот, заменяя окончание на **-ил**.

Низшие представители гомологического ряда предельных одноосновных кислот при обычных условиях представляют собой летучие бесцветные жидкости, обладающие характерным острым запахом. Например, этановая (уксусная) кислота имеет характерный запах уксуса. Безводная уксусная кислота при комнатной температуре представляет собой жидкость; при 17 °C замерзает, превращаясь в льдистое вещество, которое получило название "ледяная" уксусная кислота. Средние представители этого гомологического ряда – вязкие, "маслообразные" жидкости; начиная с C_{10} , – твердые вещества. Кислоты, содержащие 1-3 углеродных атома, неограниченно смешиваются с водой. С дальнейшим ростом углеводородного радикала ($C_4 - C_{10}$) растворимость монокрбоновых кислот уменьшается, твердые высшие жирные кислоты в воде не растворяются. Ненасыщенные кислоты при комнатной температуре – как правило, жидкости. Низшие их представители растворимы в воде и имеют острый, раздражающий запах. Все ароматические кислоты при комнатной температуре – кристаллические вещества, некоторые из них имеют слабый приятный запах. Ароматические кислоты, как и высшие жирные кислоты, растворяются в органических растворителях – спирте, эфире, бензоле. Дикарбоновые кислоты – кристаллические вещества. Благодаря наличию двух карбоксильных групп они обладают лучшей растворимостью в воде, чем монокрбоновые кислоты.

В жидком состоянии и в неводных растворах молекулы монокрбоновых кислот димеризуются в результате образования между ними водородных связей. Это объясняет гораздо более высокие температуры кипения карбоновых кислот по сравнению со спиртами и альдегидами с тем же числом атомов углерода; температуры плавления и кипения с ростом молекулярной

массы возрастают. При одной и той же длине углеводородного радикала температуры плавления (и кипения) зависят от наличия кратных связей – с ростом их числа соответствующие температуры уменьшаются.

У карбоновых кислот возможны следующие виды изомерии:

- *изомерия углеродной цепи.*
- *изомерия положения кратной связи.*
- *геометрическая (цис-транс) изомерия.*

Методы получения карбоновых кислот многочисленны.

1. Окислением первичных спиртов и альдегидов получают карбоновые кислоты с тем же числом атомов углерода. В качестве окислителей применяются KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CuO .

2. Другой общий способ – гидролиз галогензамещенных углеводородов, содержащих три атома галогена у одного атома углерода. При этом образуются спирты, содержащие три группы OH у одного атома углерода; такие спирты неустойчивы и отщепляют воду с образованием карбоновой кислоты.

3. Важный метод синтеза карбоновых кислот – гидролиз их нитрилов, легко получаемых взаимодействием галогенопроизводных углеводородов с цианистым натрием или калием. Образующийся нитрил при нагревании с водой легко гидролизуется с образованием карбоновой кислоты. Это важный способ, позволяющий наращивать углеродную цепь.

4. Окисление ненасыщенных углеводородов по месту двойной связи.

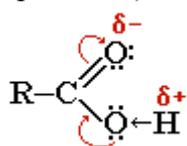
5. Окисление насыщенных углеводородов с разрывом углеродной цепи и образованием смеси продуктов, в том числе карбоновых кислот. Этим методом из 1 т парафина обычно получают около 350 кг карбоновых кислот.

6. Окисление мономзамещенных гомологов бензола кислым раствором перманганата калия с образованием бензойной кислоты.

7. Существуют специфические способы получения для отдельных кислот.

Муравьиную кислоту получают нагреванием оксида углерода(II) с порошкообразным гидроксидом натрия под давлением и обработкой полученного формиата натрия сильной кислотой. Уксусную кислоту получают каталитическим окислением бутана кислородом воздуха.

8. Некоторые карбоновые кислоты получают из природных продуктов. Так, щелочным гидролизом (омылением) жиров получают соли высших жирных кислот (мыла) и глицерин. Лимонную кислоту получают из ботвы хлопчатника и из стеблей махорки (после выделения из них никотина). Многие карбоновые кислоты получают сбраживанием углеводов в присутствии бактерий определённого вида (маслянокислые, молочнокислые, лимоннокислые и другие виды брожения).

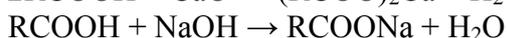
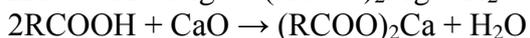
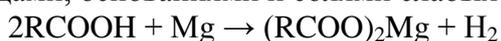


Разнообразие химических свойств карбоновых кислот обусловлено особенностями электронного строения карбоксильной группы, которая сочетает в себе две функциональные группы - карбонил и гидроксил, взаимно влияющие друг на друга. Карбонильная группа присутствует в альдегидах и кетонах и обуславливает возможность протекания у этих соединений реакций

нуклеофильного присоединения по связи $\text{C}=\text{O}$ и реакций по α -углеродному атому в радикале. Гидроксильная группа присутствует в спиртах и приводит к проявлению ими кислотных свойств. Взаимное влияние этих двух групп в составе карбоксильной группы изменяет их свойства. Поэтому для карбоновых кислот характерны иные химические реакции, нежели для спиртов и карбонильных соединений. В группе $\text{C}=\text{O}$ атом углерода несет частичный положительный заряд и притягивает к себе неподеленную электронную пару атома кислорода гидроксильной группы. При этом электронная плотность на атоме кислорода уменьшается, и связь $\text{O}-\text{H}$ ослабляется. Дополнительная (по сравнению со спиртами) поляризация связи $\text{O}-\text{H}$ приводит к усилению кислотных свойств. В свою очередь, группа OH уменьшает положительный заряд на группе $\text{C}=\text{O}$, которая из-за этого теряет способность к реакциям присоединения, характерным для карбонильных соединений.

Кислотные свойства проявляют соединения, способные отдавать катионы водорода. В водном растворе карбоновые кислоты диссоциируют на ионы. Как правило, карбоновые кислоты

слабее минеральных. Сила карбоновых кислот зависит от электрофильности радикала, связанного с карбоксилем. Введение электроотрицательных заместителей (например, NO₂, CN, Cl) в положение, соседнее с карбоксильной группой, резко повышает кислотность. Это объясняется проявлением со стороны заместителей отрицательного индукционного эффекта. Например, хлоруксусная кислота ClCH₂COOH сильнее уксусной кислоты CH₃COOH в 80 раз, дихлоруксусная кислота Cl₂CHCOOH – почти в 3000 раз, а трихлоруксусная кислота Cl₃CCOOH – в 12600 раз. По мере удаления от карбоксила влияние заместителей ослабевает. В отличие от этого такие заместители как алкильные группы, обладающие электронодонорными свойствами и проявляющие положительный индукционный эффект, понижают кислотность. Поэтому в гомологическом ряду карбоновых кислот кислотные свойства уменьшаются. Самыми сильными кислотами являются муравьиная и уксусная кислоты. Высшие кислоты имеют очень слабые кислотные свойства. Кислотность непредельных кислот выше, чем предельных; влияние двойной связи тем сильнее, чем ближе она расположена к карбоксилу. Так, акриловая кислота CH₂=CH–COOH в 4 раза сильнее пропионовой CH₃–CH₂–COOH. Ароматические кислоты сильнее предельных алифатических. Дикарбоновые кислоты сильнее монокарбоновых, причём влияние одного карбоксила на другой тем больше, чем они ближе расположены друг к другу. Так щавелевая кислота HOOC–COOH сильнее малоновой HOOC–CH₂–COOH, которая, в свою очередь, сильнее янтарной HOOC–(CH₂)₂–COOH, и т.д. Кислотные свойства выражаются в способности карбоновых кислот к образованию солей. Так как кислотные свойства кислот выше, чем у спиртов, они способны реагировать не только с активными металлами, но и с основными оксидами, основаниями и солями слабых кислот:



Более сильные минеральные кислоты вытесняют карбоновые кислоты из соответствующих солей: CH₃COONa + HCl → CH₃COOH + NaCl

В результате замещения гидроксигруппы образуются функциональные производные карбоновых кислот.

- *Хлорангидриды* получают действием хлорида фосфора(V) на кислоты.
- *Ангидриды* получают при нагревании кислот с водоотнимающими средствами.

Галогенангидриды и ангидриды карбоновых кислот применяют как ацилирующие агенты.

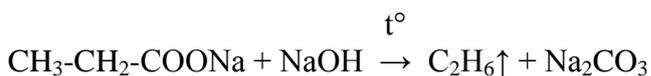
• *Сложные эфиры* образуются при действии на карбоновые кислоты спиртов в присутствии минеральных кислот.

Реакция образования сложного эфира из кислоты и спирта называется реакцией этерификации (от лат. ether – эфир). Реакция этерификации обратима. Обратный процесс – расщепление сложного эфира при действии воды с образованием карбоновой кислоты и спирта – называют гидролизом сложного эфира. Гидролиз в присутствии щелочи протекает необратимо (так как образующийся отрицательно заряженный карбоксилат-анион RCOO⁻ не вступает в реакцию с нуклеофильным реагентом – спиртом). Эта реакция называется омылением сложного эфира. Эфиры низших карбоновых кислот и низших одноатомных спиртов имеют приятный запах цветов, ягод и фруктов. Эфиры высших одноосновных кислот и высших одноатомных спиртов – основа природных восков. Например, пчелиный воск содержит сложный эфир пальмитиновой кислоты и мирицилового спирта (мирицилпальмитат) CH₃(CH₂)₁₄–CO–OCH₂(CH₂)₂₉CH₃.

• *Амиды* образуются при взаимодействии карбоновых кислот с аммиаком с последующим нагреванием образующихся аммонийных солей. Вместо карбоновых кислот чаще используют их галогенангидриды.

Функциональные производные низших кислот – летучие жидкости. Все они легко гидролизуются с образованием исходной кислоты.

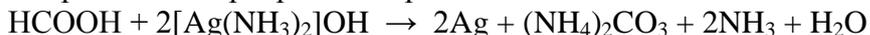
Насыщенные незамещенные монокарбоновые кислоты из-за большой прочности связи C–C при нагревании декарбоксилируются с трудом. Для этого необходимо сплавление соли щелочного металла карбоновой кислоты со щелочью:



Эту реакцию используют для получения предельных углеводов.

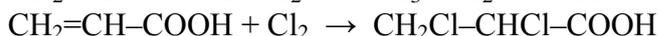
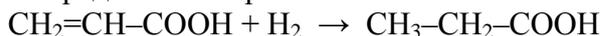
Карбоновые кислоты при действии восстановителей в присутствии катализаторов способны превращаться в альдегиды, спирты и даже углеводороды. В атмосфере кислорода карбоновые кислоты окисляются до CO_2 и H_2O :

Муравьиная кислота HCOOH отличается рядом особенностей, поскольку в ее составе есть альдегидная группа. Муравьиная кислота – сильный восстановитель и легко окисляется до CO_2 . Она дает реакцию "серебряного зеркала":

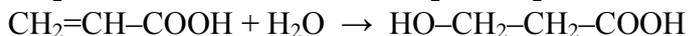
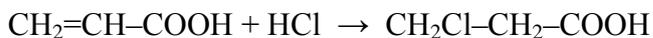


Муравьиная кислота неустойчива при действии концентрированной серной кислоты.

Непредельные карбоновые кислоты способны к реакциям присоединения:

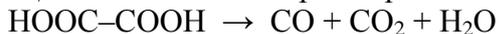


Реакции присоединения к α, β -непредельным кислотам протекают против правила Марковникова:



Непредельные карбоновые кислоты и их производные способны к реакциям полимеризации.

Щавелевая кислота при нагревании разлагается:



Малоновая кислота отщепляет CO_2 :



Остальные кислоты отщепляют воду и образуют ангидриды.

Карбоновые кислоты широко распространены в природе в свободном состоянии и в виде производных (главным образом сложных эфиров). Так, в летучем масле герани содержится пеларгоновая кислота, в лимонах – лимонная. В состав животных и растительных жиров и масел входят глицериды высших нормальных карбоновых кислот жирного ряда, из которых преобладают пальмитиновая, стеариновая и олеиновая кислоты.

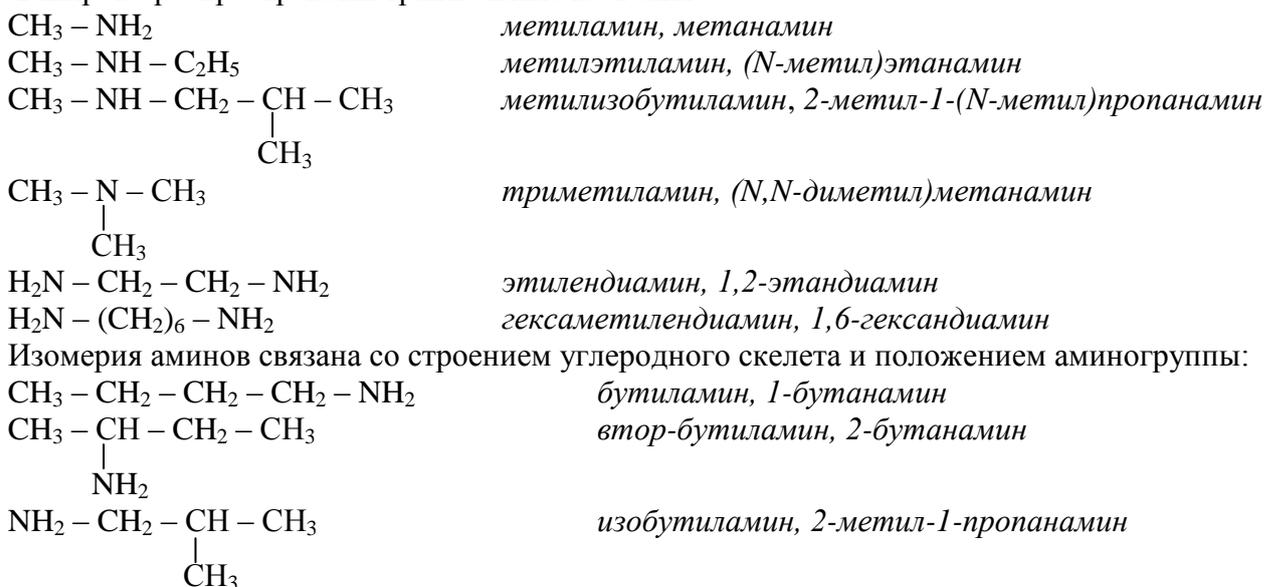
Карбоновые кислоты, их производные, а также многочисленные соединения, содержащие наряду с карбоксильной иными функциональными группами, имеют большое биологическое значение и находят разнообразное практическое применение. Муравьиную и уксусную кислоты, например, применяют при крашении и печатании тканей; уксусную кислоту и уксусный ангидрид – в производстве ацетилцеллюлозы. Высшие жирные карбоновые кислоты широко применяют как сырьё для производства мыла, лаков и красок, поверхностно-активных веществ, как эмульгаторы в производстве каучуков, как пластификаторы в производстве резин и др. Адипиновая кислота – один из исходных продуктов в производстве полиамидного волокна (найлона), терефталевая – в производстве полиэфирного волокна (лавсана, терилена), полимерный нитрил акриловой кислоты (орлон) – как синтетическое волокно, близкое по свойствам к натуральной шерсти. Полимеры и сополимеры эфиров метакриловой кислоты используют как органическое стекло.

Жиры являются сложными эфирами, образованными высшими одноосновными карбоновыми кислотами, главным образом пальмитиновой, стеариновой (насыщенные кислоты) и олеиновой (ненасыщенная кислота) и трехатомным спиртом – глицерином. Общее название таких соединений – триглицериды. В состав молекул триглицеридов могут входить разнородные кислотные радикалы, что особенно характерно для природных жиров, однако остаток глицерина является составной частью всех жиров. Природные жиры представляют собой не индивидуальное вещество, а смесь различных триглицеридов. В состав природных триглицеридов входят остатки насыщенных кислот (пальмитиновой $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$, стеариновой $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$) и ненасыщенных (олеиновой $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$, линолевой $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$). Все жиры легче воды и в ней не растворимы. Они хорошо растворяются в бензине, эфире, тетрахлориде углерода, сероуглероде, дихлорэтаноле и других растворителях. Хорошо впитываются бумагой и кожей. Жиры содержатся во всех растениях и животных. Жидкие жиры обычно называются маслами. Твердые жиры (говяжий,

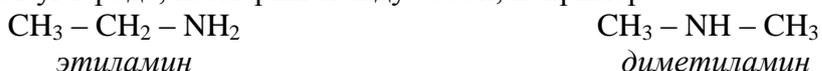
Аминокислоты, изомерия, номенклатура. Оптическая изомерия α -аминокислот. Синтез аминокислот: аминирование галогенокислот; из альдегидов и кетонов; микробиологический синтез аминокислот; получение гидролизом белка. Химические свойства аминокислот. Амфотерность и образование биполярных ионов. Изоэлектрическая точка. Образование солей при взаимодействии с кислотами и основаниями. Комплексные соли с ионами меди(II).

Аминами называются органические производные аммиака, в котором один, два или все три атома водорода замещены на углеводородные радикалы. В зависимости от строения углеводородного радикала амины бывают предельные, непредельные и ароматические. В зависимости от числа атомов водорода, замещенных в аммиаке на углеводородные радикалы, различают первичные, вторичные и третичные амины. Группа NH_2 называется аминогруппой. Амины, содержащие две аминогруппы, называются диаминами.

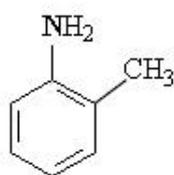
Алифатические амины образуются, когда один или большее количество атомов водорода в аммиаке (NH_3) заменяются одним, двумя или тремя алкильными или алкоксильными радикалами. Амины, содержащие только ароматические радикалы, называют чисто ароматическими. Если в молекуле амина одновременно присутствуют ароматические и алифатические радикалы амины называют жирно-ароматическими. Амины могут быть названы с использованием рациональной и систематической номенклатуры. Рациональные названия образуются путем перечисления радикалов с добавлением окончания –амин. По систематической номенклатуре название образуется от названия соответствующего предельного или ароматического углеводорода с добавлением окончания –амин, положение аминогруппы указывается цифрой. Для ароматических аминов широко распространены тривиальные названия.



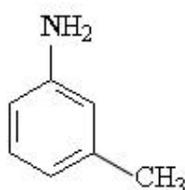
Кроме того, первичные, вторичные и третичные амины, содержащие одинаковое число атомов углерода, изомерны между собой, например:



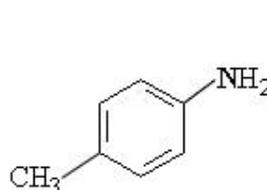
Изомерия ароматических аминов связана с положением заместителей в бензольном кольце и в аминогруппе.



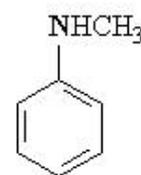
o-метиланилин



m-метиланилин



p-метиланилин



(*N*-метил)анилин

Метиламин, диметиламин и триметиламин – газы, средние члены алифатического ряда – жидкости, высшие – твердые вещества. Между молекулами аминов в жидкой фазе образуются слабые водородные связи, поэтому температуры кипения аминов выше, чем у соответствующих

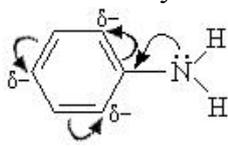
углеводородов. Низшие алифатические амины также образуют слабые водородные связи с водой и хорошо растворимы в воде. По мере роста углеродного скелета растворимость в воде уменьшается. Низшие амины имеют характерный «рыбный» запах, высшие – не имеют запаха. Ароматические амины – токсичные жидкости или твердые вещества, со слабым, но своеобразным запахом. Растворимы в большинстве органических растворителей. Мало растворимы в воде; с увеличением числа аминогрупп растворимость в воде увеличивается.

Для получения аминов применяют большое число восстановительных методов. В качестве восстановителей используют атомарный водород в момент выделения (например, при взаимодействии натрия с этиловым спиртом), алюмогидрид лития. Наиболее распространено каталитическое восстановление водородом (катализаторы – Ni, Pt, Pd). Восстановительные реакции приводят к образованию первичных аминов. Реакция восстановления нитросоединений имеет особое значение для получения ароматических аминов. Первичный ароматический амин, анилин, был впервые получен в XIX в. русским химиком-органиком Н. Н. Зининым, который использовал реакцию восстановления нитробензола сульфидом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. В промышленности анилин получают каталитическим гидрированием нитробензола с использованием медного катализатора.

Первичные, вторичные и третичные амины алифатические амины можно получить, проводя алкилирование (введение алкильного радикала) аммиака. При этом происходит постепенное замещение атомов водорода аммиака на радикалы и образуется смесь аминов. Реакцию открыл А. Гофман в 1850 г. На первой ступени реакции образуются соли алкиламмония, которые при взаимодействии с аммиаком образуют алкиламины. Их взаимодействие с галогеналканами приводит к получению диалкиламинов и, далее, триалкиламинов.

Замещение галогена на аминогруппу в ароматических галогенопроизводных происходит трудно. Атом галогена связан с бензольным ядром очень прочно, поэтому реакцию проводят в жестких условиях, при повышенной температуре (200-300°C) и давлении и в присутствии катализаторов – меди и ее соединений. При реакциях ароматических галогенопроизводных и ароматических аминов в присутствии медного катализатора получают вторичные и третичные ароматические амины. Вторичные и третичные жирно-ароматические амины получают из первичных ариламинов алкилированием галогеналканами в присутствии аммиака.

Алифатические амины, подобно аммиаку, образуют пирамидальную молекулу с атомом азота в вершине пирамиды. Атом азота находится в состоянии sp^3 -гибридизации. Три из четырех гибридных орбиталей участвуют в образовании σ -связей N-C и N-H, на четвертой орбитали находится неподеленная электронная пара, которая обуславливает основные свойства аминов. Валентные углы между связями в среднем равны 106-108°, т.е. близки к тетраэдрическому.



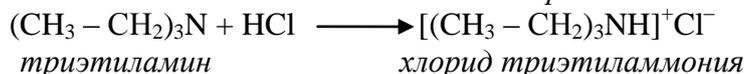
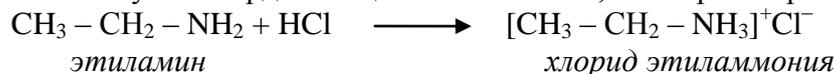
В ароматических аминах аминогруппа, содержащая неподеленную электронную пару, проявляет положительный мезомерный эффект, т.е. является в бензольном кольце заместителем I рода. За счет эдектронодонорных свойств аминогруппы электронная плотность бензольного кольца возрастает, особенно в положениях 2, 4 и 6.

Как и аммиак, в водных растворах амины проявляют свойства оснований. В их растворах появляются гидроксид-ионы за счет образования алкиламониевых оснований:



Щелочную реакцию растворов аминов можно обнаружить при помощи индикаторов.

Все алифатические амины при взаимодействии с кислотами образуют соли алкиламмония. Соли представляют собой нелетучие твердые вещества без запаха, легко растворимые в воде.

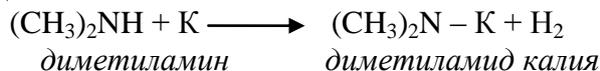


Третичные амины присоединяют галогенопроизводные углеводородов с образованием

тетраалкиламмониевых солей. Химическая связь в алкиламмониевых соединениях ковалентная, образованная по донорно-акцепторному механизму. Алкиламмониевые соли растворимы в воде и в некоторых органических растворителях. При этом они диссоциируют на ионы. В результате водные и неводные растворы этих солей проводят электрический ток.

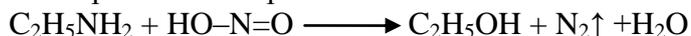
Электронодонорные заместители (алкильные радикалы) увеличивают электронную плотность на атоме азота и усиливают основные свойства аминов, поэтому вторичные амины – более сильные основания, чем первичные, поскольку два радикала создают на атоме азота большую электронную плотность, чем один. В водных растворах третичных аминов основность оказывается ниже, чем ожидается, по-видимому, из-за специфической сольватации амина молекулами воды. Однако в неводных растворителях третичные амины проявляют самые сильные основные свойства. Основные свойства ароматических аминов меньше, чем у аминов жирного ряда и аммиака. Это объясняется сопряжением неподеленной электронной пары атома азота с π -электронной системой бензольного кольца. Такое сопряжение понижает способность ароматических аминов связывать протон. Поэтому анилин не образует основания с водой и его растворы не изменяют цвет индикаторов. Основной характер анилина проявляется в способности образовывать соли фениламмония при взаимодействии с сильными кислотами. Соли ариламмония образуют бесцветные кристаллы растворимые в воде. Относительно малорастворимыми являются гидросульфаты ариламмония. Под действием щелочей соли анилина разлагаются с выделением свободного анилина. С увеличением числа ароматических радикалов основные свойства ариламинов уменьшаются.

Амины, имеющие, по крайней мере, один атом водорода у атома азота, обладают слабыми кислотными свойствами. Поскольку связь N–H диссоциирует на протон и анион легче, чем связь C–H, но труднее, чем связь O–H, амины являются более слабыми кислотами, чем спирты, но более сильными, чем углеводороды. Кислотность проявляется в реакциях аминов с активными металлами с образованием амидов.

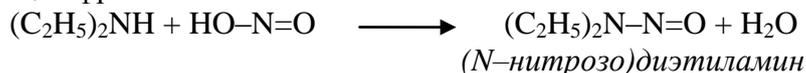


В ряду: аммиак – первичный амин – вторичный амин – третичный амин кислотные свойства уменьшаются.

Реакция алкилирования (введение алкильного радикала) осуществляется при взаимодействии с галогенопроизводными алканов и приводит к образованию вторичных и третичных аминов. Этот процесс рассмотрен в методах получения аминов. Реакция с азотистой кислотой позволяет различить первичные, вторичные и третичные амины. Первичные и вторичные амины взаимодействуют с азотистой кислотой HO–N=O, однако реагируют они различным образом. Из первичных аминов образуются первичные спирты:

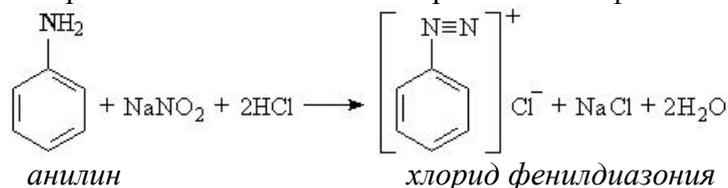


В результате взаимодействия наблюдается выделение пузырьков газа азота. Поэтому реакция с азотистой кислотой является качественной на первичные амины. Вторичные амины образуют с азотистой кислотой обладающие характерным запахом желтые, трудно растворимые N-нитрозоамины, содержащие фрагмент >N–N=O:

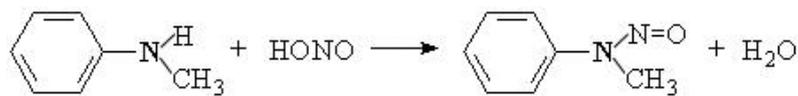


Третичные амины с азотистой кислотой не реагируют.

Первичные, вторичные и третичные ароматические амины также образуют при взаимодействии с азотистой кислотой разные продукты. Первичные ароматические амины вступают в реакцию при низкой температуре (около 0°C) с образованием диазосоединений. Эта реакция отличает первичные ароматические амины от первичных алифатических аминов.



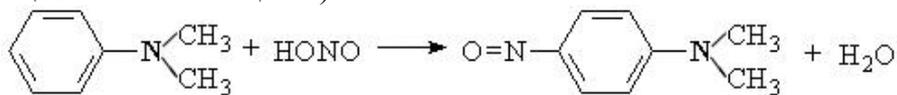
Вторичные ароматические амины под действием HNO_2 превращаются в N-нитрозосоединения:



(N,-метил)анилин

(N-нитрозо-N-метил)анилин

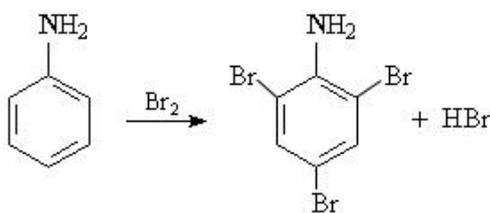
Третичные ароматические амины при действии азотистой кислоты вступают в реакцию электрофильного замещения по бензольному кольцу и превращаются в пара-нитрозопроизводные (кристаллические вещества зеленого цвета):



(N,N-диметил)анилин

p-нитрозо-(N,N-диметил)анилин

Особые свойства ароматических аминов обусловлены наличием в их молекулах ароматического ядра. Так, анилин легко взаимодействует в растворах с бромной водой, при этом происходит замещение атомов водорода в бензольном ядре, находящихся в орто- и пара-положениях к аминогруппе:



анилин

2,4,6-триброманилин

Образующийся триброманилин выпадает в виде белого осадка (это качественная реакция на анилин). Анилин сульфурится при нагревании с серной кислотой. Продуктом реакции является сульфаниловая кислота (p-сульфоанилин) – важнейший промежуточный продукт при синтезе красителей и лекарственных препаратов. Нитрование анилина азотной кислотой без защиты аминогруппы невозможно – азотная кислота слишком сильный окислитель и взаимодействует с анилином с взрывом. Однако защита аминогруппы путем ее ацилирования (превращения в ацетанилид) дает возможность получить нитроанилины. При этом преимущественно образуются пара-изомеры. Окисление анилина осуществляется легко и приводит к образованию различных окрашенных продуктов. Под влиянием хлорной извести из анилина образуются продукты, окрашенные в фиолетовый цвет, а хромовая смесь окисляет анилин до «черного анилина», применяющегося в качестве красителя.

Алифатические амины применяются в химической, фармацевтической, текстильной промышленности, в металлургии, при производстве резины, пластмасс, красителей и косметики. Эти вещества используются в качестве промежуточных продуктов, растворителей, ускорителей вулканизации каучука, катализаторов, эмульгаторов, синтетических смазочно-охлаждающих жидкостей, антикоррозийных добавок и флотационных реагентов. Некоторые из них нашли применение в производстве пестицидов. В фотографии триэтиламин и метиламин используются как ускоряющие добавки для проявителей. Этиламин используется в качестве стабилизатора каучукового латекса и как промежуточный продукт при производстве красителей, а бутиламин применяется в производстве каучука, в фармацевтической и лакокрасочной промышленности. Диэтиламин служит антикоррозийной добавкой в металлургии и растворителем в нефтяной промышленности. В дубильной и кожевенной промышленности гексаметилентетрамин используется как дубильный стабилизатор, а метиламин, этаноламин и диизопропаноламин – как средства смягчения кожи и шкур.

2,2-Диметиламиноэтанол используется для контроля кислотности воды в котлах. Триэтаноламин, изопропаноламин, циклогексиламин и дицилогексиламин используются в составах для сухой чистки. Триэтаноламин нашел широкое применение в промышленности для производства поверхностно-активных веществ, воска, политуры, гербицидов и охлаждающих масел. Он также используется для регенерации сероводорода из высокосернистого природного газа и

сернистой нефти. Этилендиамин используется для получения красителей, ускорителей вулканизации каучука, фунгицидов, синтетического воска, фармацевтических препаратов, смол, инсектицидов и увлажнителей. Диметиламин и изобутаноламин находят применение в резиновой промышленности как ускорители вулканизации. Диметиламин также используется в дубильной промышленности и в производстве детергентов.

Низшие алифатические амины входят в состав тканей организмов и поэтому содержатся во многих пищевых продуктах, особенно в рыбе, которой они придают характерный запах. Поскольку амины относятся к основаниям и способны образовывать щелочные растворы, их брызги при попадании в глаза или на кожу могут наносить повреждения. Некоторые алифатические амины могут в естественных условиях вступать в реакцию с нитратами или нитритами, образуя азотистые соединения, многие из которых являются сильными канцерогенами.

Алифатические диамины – исходные соединения для получения полиамидов, например, нейлона, широко применяемого для изготовления волокон, полимерных пленок, а также узлов и деталей в машиностроении (полиамидные зубчатые передачи). Основная масса анилина используется для производства красителей. Кроме того, анилин является исходным продуктом для синтеза многих лекарственных веществ, например сульфаниламидных препаратов, анилиноформальдегидных смол и некоторых взрывчатых веществ. Дифениламин – исходное соединение в производстве антиоксидантов для полимеров; ингибитор коррозии сталей; промежуточный продукт при получении красителей, инсектицидов.

Аминокислотами называются азотсодержащие органические соединения, в молекулах которых содержатся аминогруппы $-\text{NH}_2$ и карбоксильные группы $-\text{COOH}$. Аминокислоты являются соединениями со смешанными функциями, так как содержат функциональные группы различной природы. Однако главной является карбоксильная группа, поэтому согласно правилам ИЮПАК названия аминокислот производят от названия соответствующей карбоновой кислоты, добавляя приставку «амино-». Положение аминогруппы указывают цифрой, нумеруя цепь от атома углерода карбоксильной группы. Ввиду широкого распространения аминокислот в природе очень часто применяются тривиальные названия. В этом случае положение аминогруппы указывают буквами греческого алфавита.

$\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	<i>аминоэтановая кислота, аминоксусная кислота, глицин</i>
$\text{NH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{COOH}$	<i>2-аминопропановая кислота, α-аминопропионовая кислота, α-аланин</i>
$\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	<i>β-аминогексановая кислота, ϵ-аминокапроновая кислота</i>

Изомерия аминокислот может быть связана как со строением углеродного скелета, так и с положением аминогруппы, в зависимости от которого различают α -, β -, γ -, δ - и другие аминокислоты. Для аминокислот также характерна оптическая изомерия. Так, все α -аминокислоты за исключением глицина содержат асимметричный атом углерода, являются оптически активными веществами и существуют в виде двух энантиомеров. За редким исключением природные α -аминокислоты относятся к L-ряду и имеют положительное вращение.

α -Аминокислоты, входящие в состав белков, получают путем их гидролиза, а также микробиологическим способом. Известны также синтетические способы получения аминокислот.

1. Аминирование галогензамещенных кислот.

2. Присоединение аммиака к непредельным кислотам. В случае α,β -непредельных кислот присоединение аммиака происходит против правила Марковникова.

Аминокислоты – белые кристаллические вещества с высокими (выше 250°C) температурами плавления, плавление сопровождается разложением вещества. Многие из них обладают сладким вкусом. Аминокислоты хорошо растворимы в воде и нерастворимы в органических растворителях, чем они похожи на неорганические соединения.

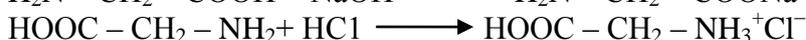
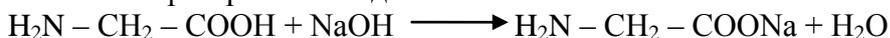
Химические свойства аминокислот определяются присутствием функциональных групп с различными свойствами: карбоксильной группы, обладающей кислотными свойствами, и аминогруппы, обладающей основными свойствами. В водном растворе аминокислот карбоксильная группа диссоциирует с отщеплением катиона водорода, который может

присоединиться к аминогруппе, поэтому реакция среды близка к нейтральной. При этом образуется внутренняя соль, которая представляет собой биполярный ион или цвиттер-ион. Цвиттер-ион (биполярный ион) (от нем. *zwitter* – гибрид) – молекула, которая, являясь в целом электронеutralной, в своей структуре имеет части, несущие как отрицательный, так и положительный заряды, локализованные на разных атомах. Цвиттер-ионы относятся к полярным агентам и, как правило, обладают хорошей растворимостью в воде и слабой – в большинстве органических растворителей. В сильноокислой среде карбоксильная группа полностью недиссоциирована, а аминогруппа протонирована. Наоборот, в сильнощелочной среде аминогруппа находится в виде свободного основания, а карбоксильная группа – в виде карбоксилат-аниона. В кристаллическом же состоянии аминокислоты существуют в виде цвиттер-иона (или бетаина), где протон с карбоксильной группы перенесен на аминогруппу. Бетаин, получивший свое название от свеклы (*Beta vulgaris*), в соке которой он содержится, дал название классу соединений, которые являются внутренними солями, содержащими анион и катион в составе одной молекулы.

Если через водный раствор аминокислоты пропускать электрический ток, то в зависимости от pH среды молекулы аминокислоты будут двигаться либо к аноду, либо к катоду в соответствии с их степенью протонирования-депротонирования. Если величина pH такова, что аминокислота существует преимущественно в виде цвиттер-иона, а концентрации протонированной и депротонированной форм равны, то она не будет перемещаться ни к аноду, ни к катоду. Это не обязательно должно происходить при $\text{pH} = 7$, поскольку константа диссоциации карбоксильной группы чаще всего не совпадает с константой протонирования аминогруппы. Такое значение pH среды является характеристичным для каждой аминокислоты и называется ее изоэлектрической точкой (pI). Разделение и анализ смесей аминокислот, основанный на способности аминокислот перемещаться в электрическом поле, называется электрофорезом.

1. Кислотно-основные свойства.

Аминокислоты реагируют с образованием солей, как с основаниями, так и с кислотами, т. е. они являются амфотерными соединениями:



2. Реакции по карбоксильной группе.

Как карбоновые кислоты аминокислоты образуют различные производные: галогенангидриды, ангидриды, амиды, сложные эфиры:



аминоэтановая кислота метанол метиловый эфир аминоэтановой кислоты

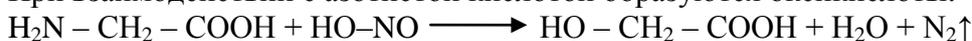


аминоэтановая кислота хлорангидрид аминоэтановой кислоты

3. Реакции по аминогруппе.

Аналогично аминам аминокислоты вступают в реакции алкилирования и ацилирования.

При взаимодействии с азотистой кислотой образуются оксикислоты:



аминоэтановая кислота оксиэтановая кислота

Эта реакция, сопровождающаяся выделением азота, лежит в основе количественного определения аминогрупп в аминокислотах, а также в белках и продуктах их распада.

4. Образование комплексных соединений.

Аминокислоты образуют окрашенные внутрикомплексные соли при взаимодействии с соединениями меди. Связь между атомами меди и азота образуется по донорно-акцепторному механизму за счет неподеленной электронной пары атома азота.

5. Отношение к нагреванию.

α -Аминокислоты при нагревании отщепляют воду и превращаются в циклические дикетопиперазины. При нагревании α -аминокислот можно получить амиды, образующиеся при взаимодействии функциональных групп двух молекул. Связь между атомами углерода и азота называется амидной или пептидной связью, а группа атомов $-\text{CO}-\text{NH}-$ называется амидной или

пептидной группой. Соединение, образующееся при взаимодействии двух аминокислот, получило название дипептида. При взаимодействии дипептида с еще одной молекулой аминокислоты образуется трипептид и далее – высокомолекулярный полиамид или полипептид. Для получения пептидов разработаны специальные методы. Природные полипептиды являются белками. β -Аминокислоты при нагревании отщепляют аммиак и превращаются в α,β -непредельные кислоты. При нагревании γ - и δ -аминокислот легко образуются циклические амиды – лактамы.

Аминокислоты необходимы для синтеза белков в живых организмах. Нужные для этого аминокислоты человек и животные получают в виде пищи, содержащей различные белки. Последние в пищеварительном тракте подвергаются расщеплению на отдельные аминокислоты, из которых затем синтезируются белки, свойственные данному организму. Для этой цели успешно используются также искусственно выделенные или синтезированные аминокислоты. α -Аминокислоты являются основным компонентом синтетической пищи. Многие аминокислоты служат для подкормки животных.

Некоторые из аминокислот применяются в медицинских целях, в лечении некоторых нервно-психических заболеваний (γ -аминомасляная кислота, глутаминовая кислота) и снижения нервного напряжения у здоровых людей (глицин). Аминокислоты могут оказывать множественные эффекты на разные функциональные системы и органы человека, стимулируя или угнетая их деятельность. Глутаминовая кислота широко применяется в пищевой промышленности. Это самая распространенная в мире приправа (после соли), которая добавляется для улучшения вкуса почти всех пищевых концентратов и консервов. Некоторые производные аминокислот (лактамы) используются для производства синтетических волокон, например, капрона, энанта.

Белки представляют собой высокомолекулярные органические соединения, построенные из остатков α -аминокислот, соединенных между собой пептидными связями. Наличие двух функциональных групп в составе молекулы аминокислоты – аминогруппы и карбоксильной группы – обуславливает возможность их межмолекулярного взаимодействия. В результате таких последовательных взаимодействий образуется полипептидная цепь, построенная из различных аминокислот. Таким образом, белки являются природными полипептидами.

Строение полипептидной цепи одинаково для всего многообразия белков. Неразветвленная цепь состоит из чередующихся метиновых (CH) и пептидных (CO–NH) групп. Цепи различаются боковыми радикалами, связанными с метиновой группой, и характеризующими ту или иную аминокислоту.

Белки имеют большую молекулярную массу (10^4 - 10^7) и растворяются в воде с образованием коллоидных растворов. Многие белки растворимы в растворах солей, в кислотах, почти все белки растворимы в щелочах и все нерастворимы в органических растворителях.

В состав белков входит не более 30 разных α -аминокислот, 20 из них встречаются чаще других. При образовании молекулы белка α -аминокислоты могут соединяться в различной последовательности. Возможно огромное количество различных комбинаций. Из 20 α -аминокислот можно образовать более 10^{18} изомеров белковой молекулы, что свидетельствует о существовании неограниченного количества различных белковых цепей. Каждый белок является индивидуальным веществом определенного строения и массы. Вещества белковой природы, имеющие относительно меньшую молекулярную массу и меньшую степень пространственной организации макромолекулы, называются полипептидами. Условно считают, что полипептиды содержат в молекуле до 100 (соответствует молекулярной массе до 10000), а белки – свыше 100 аминокислотных остатков (молекулярная масса от 10000 до нескольких миллионов). Но провести резкую границу между белками и полипептидами трудно.

По составу белки делятся на две большие группы: простые белки, или *протеины*, и сложные белки, или *протеиды*. Протеины состоят только из остатков аминокислот. В состав протеидов, кроме аминокислот, входят небелковые соединения, называемые простетическими группами – углеводы, фосфорная кислота, липиды и др. Как и аминокислоты белки относятся к оптически активным соединениям, большинство из них характеризуется левым вращением. Для белков характерны четыре уровня пространственной организации, которые принято называть первичной, вторичной, третичной и четвертичной структурами. Первичная структура белка – специфическая

аминокислотная последовательность, т.е. порядок чередования α -аминокислотных остатков в полипептидной цепи. Первичная структура определяет уникальность белка. Вторичная структура белка – конформация полипептидной цепи, т.е. способ скручивания цепи в пространстве за счет водородных связей между группами NH и CO. Существует два вида вторичной структуры – α -спираль и β -структура. На один виток α -спирали приходится по 3,6 – 3,7 остатков аминокислот. Расстояние между витками 0,54 нм. β -Структура имеет вид складчатого слоя, в котором полипептидные цепи уложены параллельно друг другу. Благодаря вторичной структуре белок является компактным. Третичная структура белка – трехмерная конфигурация закрученной спирали в пространстве, образованная за счет ионных взаимодействий и дисульфидных мостиков –S–S– между цистеиновыми остатками. При образовании третичной структуры образуются клубки – глобулы или нитевидные структуры – фибриллы. Четвертичная структура белка – структура, образующаяся за счет взаимодействия между разными полипептидными цепями. Ассоциация цепей обусловлена межмолекулярными взаимодействиями между боковыми группами. Четвертичная структура характерна лишь для некоторых белков, например гемоглобина.

Утрата белком природной (нативной) конформации, сопровождающаяся обычно потерей его биологической функции, называется денатурацией. С точки зрения структуры белка – это разрушение вторичной и третичной структур белка, обусловленное воздействием кислот, щелочей, тяжелых металлов, нагревания, радиации и т.д. Первичная структура белка при денатурации сохраняется. Денатурация может быть обратимой и необратимой. Обратимую денатурацию вызывают, например, этанол, растворы некоторых солей. В водном растворе коагулированный белок восстанавливает свою структуру (ренатурация). Пример необратимой денатурации при тепловом воздействии – свертывание яичного альбумина при варке яиц.

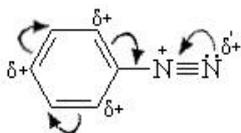
Под действием кислот, щелочей или ферментов происходит разрыв пептидных связей, в результате чего образуются α -аминокислоты, из которых был составлен белок. При этом происходит разрушение первичной структуры белка.

Качественные реакции на белки:

- Биуретовая реакция – фиолетовое окрашивание при действии солей меди(II) в щелочном растворе. Такую реакцию дают все соединения, содержащие пептидную связь.
- Ксантопротеиновая реакция – появление желтого окрашивания при действии концентрированной азотной кислоты на белки, содержащие остатки ароматических аминокислот (фенилаланина, тирозина).
- Реакция Милона – выпадение красно-коричневого осадка при кипячении раствора белка с раствором нитрата ртути в смеси азотистой и азотной кислот. Эта реакция связана с наличием фенольной группировки.
- Нингидриновая реакция – появление синего окрашивания при кипячении с водным раствором нингидрина. Это реакция на α -аминокислоты.
- При нагревании белков со щелочью в присутствии солей свинца выпадает черный осадок сульфида свинца, что свидетельствует о присутствии серосодержащих аминокислот.

Белки играют важную роль в живой природе. Ни один из живых организмов не обходится без белков. Они выполняют в организмах многочисленные функции. Белки применяются в медицине, пищевой промышленности. Многие белки – натуральные шелк, шерсть, кожа находят применение в текстильной и кожевенной промышленности.

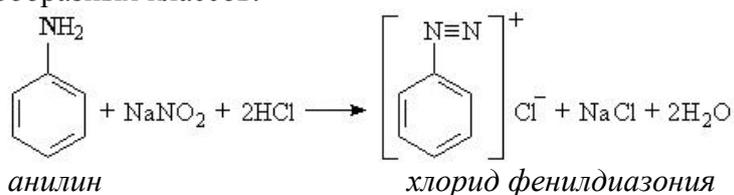
Ароматическими диазосоединениями называются органические вещества, содержащие в молекуле два атома азота, связанные кратной связью – диазогруппу – в которой один из атомов азота связан с ароматическим радикалом. Важнейшими представителями ароматических диазосоединений являются соли диазония $[\text{Ar}-\text{N}\equiv\text{N}]^+\text{X}^-$, где X – остаток кислоты. В состав таких солей входит диазокатион:



Катион диазония является сопряженным ионом, в котором осуществляется сильное взаимодействие между π -электронной системой бензольного кольца и тройной связью диазониевой группы. Согласно данным рентгеноструктурного анализа в катионе арендиазония два атома азота расположены линейно в плоскости ароматического кольца. Оба атома азота находятся в состоянии

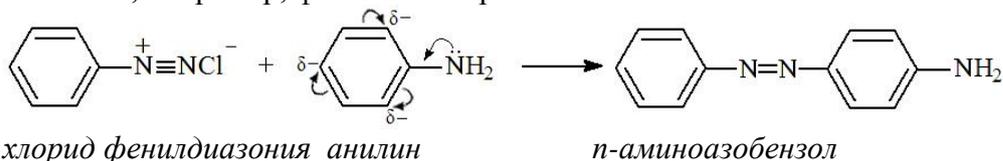
sp-гибридизации и несут положительный заряд. Величина положительного заряда на концевом атоме азота всего в 2 раза меньше, чем у центрального атома азота, формально несущего положительный заряд. Катион диазония является сопряженным ионом, в котором осуществляется сильное взаимодействие между π-электронной системой бензольного кольца и тройной связью диазониевой группы. Согласно данным рентгеноструктурного анализа в катионе арендиазония два атома азота расположены линейно в плоскости ароматического кольца. Оба атома азота находятся в состоянии sp-гибридизации и несут положительный заряд. Величина положительного заряда на концевом атоме азота всего в 2 раза меньше, чем у центрального атома азота, формально несущего положительный заряд.

Соли арендиазония образуются при взаимодействии первичных ароматических аминов с азотистой кислотой. Эта реакция известная как реакция *диазотирования* была открыта в 1858 г. П. Гриссом и приобрела огромное значение в синтезе ароматических соединений самых разнообразных классов.



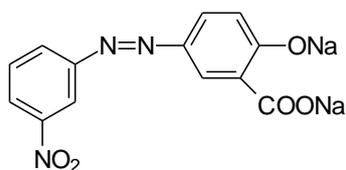
Реакцию диазотирования проводят при охлаждении, поддерживая температуру в интервале 0-5°C. Вместо неустойчивой в свободном состоянии азотистой кислоты применяют ее соль и сильную минеральную кислоту (чаще соляную). Один моль кислоты идет на выделение азотистой кислоты из ее соли, а второй моль – на образование соли диазония. На практике минеральную кислоту берут в избытке, для того чтобы по окончании диазотирования pH не превышало 0,5-1,5. В растворе с низким значением pH подавляется протекание нежелательных процессов. Соли диазония – это бесцветные кристаллические вещества, растворимые в воде. Их никогда не выделяют в индивидуальном виде, так как они нестабильны и взрываются от трения или от нагревания. Поэтому обычно используют водные растворы.

Ионы диазония являются слабыми электрофильными реагентами, поэтому они реагируют только с ароматическими соединениями, активированными сильными электронодонорными заместителями, например, фенолами и ароматическими аминами.

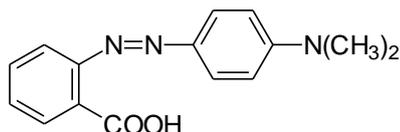


В результате реакции азосочетания образуются азосоединения.

Азосоединения содержат азогруппу –N=N–, связанную с двумя ароматическими радикалами. В реакции азосочетания соль диазония является *диазосоставляющей*, а нуклеофильная молекула (амин, фенол) – *азосоставляющей*. В основе всех азосоединений лежит ядро азобензола: C₆H₅–N=N–C₆H₅, поэтому азосоединения часто называют как его производные. Все азосоединения имеют окраску. В зависимости от структуры молекулы они могут быть окрашены в интенсивно желтый, оранжевый, красный, синий или даже зеленый цвет. Окрашенные вещества поглощают из падающего на них видимого света некоторые лучи и отражают все остальные – цвет отраженных лучей и определяет окраску вещества. Наличие окраски обусловлено присутствием в молекуле ненасыщенных групп атомов – хромофорных групп (–C=C–, –C=N–, –N=N–). Хромофоры поглощают свет в видимой части спектра, возбуждая электроны кратных связей. Поэтому чем длиннее цепь сопряжения, тем глубже окраска вещества. Интенсивность окраски определяется наличием электронодонорных групп – ауксохромных, несущих одну или несколько подвижных электронных пар (–N(CH₃)₂, –OH, –NH₂). Многие из азосоединений являются индикаторами и красителями. Примерно половина используемых в настоящее время красителей относится к азокрасителям, например:



метиловый красный



ализариновый желтый

Диазосоединения – это важные исходные вещества для синтеза различных классов органических соединений. Соли диазония также применяют в фоточувствительных материалах для светокопирования, которое позволяет получать изображение, минуя обычную галогидосеребряную фотографию. Большая часть ароматических диазосоединений используется в реакции азосочетания для получения азокрасителей. Азокрасители имеют множество цветов и оттенков, просты в производстве и применении и относительно дешевы. Они используются для крашения природных и синтетических волокон, кожи, бумаги, резины, пластмасс, как пигменты для лаков и красок, при изготовлении цветных карандашей и др.

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ К ЛАБОРАТОРНЫМ ЗАНЯТИЯМ

Основные классы неорганических соединений

Цель работы: изучить классификацию и виды номенклатуры неорганических соединений.

Задание: записать молекулярные и структурные формулы соединений. Дать названия веществам по систематической номенклатуре. Записать уравнения химических реакций, характеризующих химические свойства различных классов веществ.

Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:

- понятия: материя, химическое вещество, химический элемент;
- валентность, степень окисления

В результате выполнения работы студент должен:

Знать:

- классы химических соединений;
- виды химической номенклатуры.

Уметь:

- записывать молекулярные и структурные формулы соединений;
- давать названия оксидам, основаниям, кислотам, солям;
- записывать уравнения химических реакций.

Владеть:

- правилами химической номенклатуры;
- характеристикой химических свойств веществ различных классов;

Вопросы к защите:

1. Как классифицируются химические вещества? Какие вещества называются простыми и сложными?
2. Как классифицируются простые вещества? Чем они отличаются друг от друга?
3. На какие классы делятся сложные вещества?
4. Какие вещества называются оксидами? Как они классифицируются? Характеристика основных, кислотных и амфотерных оксидов по химическим свойствам. Номенклатура оксидов.
5. Какие вещества называются гидроксидами? Как они классифицируются? Характеристика химических свойств оснований. Номенклатура оснований.
6. Какие вещества называются кислотами? Как они классифицируются? Характеристика химических свойств кислот. Номенклатура кислот.
7. Какие вещества называются солями? Как они классифицируются? Характеристика химических свойств солей. Номенклатура солей

Основные законы химии

Цель работы: изучить основные стехиометрические законы.

Задание: определить массы реагирующих веществ и продуктов реакций, молярные массы

эквивалентов и факторы эквивалентности веществ, используя законы стехиометрии.

Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:

- классы неорганических соединений;
- валентность, степень окисления

В результате выполнения работы студент должен:

Знать:

- основные стехиометрические законы;
- основные понятия: моль, молярная масса, молярный объем, эквивалент, молярная масса эквивалента, фактор эквивалентности и др.

Уметь:

- записывать формулы для расчетов по законам стехиометрии;
- записывать уравнения химических реакций.

Владеть:

- методами расчетов в соответствии с законами стехиометрии.

Вопросы к защите:

1. Основные законы химии: закон сохранения массы, закон кратных отношений, закон постоянства состава, закон Авогадро.
2. Закон эквивалентов. Формулировка закона.
3. Молярная масса эквивалента. Молярный объем эквивалента.
4. Фактор эквивалентности простого вещества и сложных веществ.
5. Решение задач на закон эквивалентов.

Строение атома и периодический закон

Цель работы: сформировать современные представления о строении атома, изучить периодический закон и периодическую систему химических элементов, установить взаимосвязь между теорией строения атома и периодическим законом.

Задание: обосновать современную теорию строения атома, дать характеристику квантовых чисел, сформулировать правила заполнения атомных орбиталей, дать формулировку периодического закона, изучить зависимость свойств химических элементов от заряда ядра атома.

Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:

- понятия: химическое вещество, химический элемент;
- валентность;
- металлы и неметаллы.

В результате выполнения работы студент должен:

Знать:

- современную теорию строения атома;
- корпускулярно-волновые свойства микрочастиц;
- характеристику квантовых чисел;
- правила заполнения атомных орбиталей;
- формулировку периодического закона;
- строение периодической системы;
- электронные семейства элементов;
- свойства изолированных атомов.

Уметь:

- записывать электронные и графические формулы атомов;
- определять значения квантовых чисел;
- давать характеристику свойств элемента по его положению в периодической системе;
- определять положение элемента в периодической системе по его электронной формуле.

Владеть:

- закономерностями, определяющими взаимосвязь свойств элемента, его положения в периодической системе и строения атома.

Вопросы к защите:

1. Экспериментальное обоснование представлений об атоме, как о сложной системе. Открытие радиоактивности, открытие электрона. Модель атома Томсона.
2. Модель атома Резерфорда, ее достоинства и недостатки.
3. Теория Планка. Корпускулярно-волновой дуализм излучения.
4. Теория Бора. Достоинства и недостатки модели Бора.
5. Корпускулярно-волновой дуализм микрочастиц. Волны де Бройля. Принцип неопределенности Гейзенберга.
6. Квантовомеханическое описание строения атома. Волновое уравнение Шредингера. Атомная орбиталь.
7. Квантовые числа, их физический смысл.
8. Правила заполнения электронных оболочек атомов: принцип наименьшей энергии, принцип Паули, правило Хунда, правило Клечковского.
9. Открытие периодического закона. Формулировка периодического закона.
10. Строение периодической системы химических элементов.
11. Закон Мозли. Порядковый номер химического элемента. Современная формулировка периодического закона.
12. Связь положения элемента в периодической системе с его электронным строением.
13. Электронные семейства элементов.
14. Зависимость свойств химических элементов от их положения в периодической системе (атомный радиус, энергия ионизации, энергия сродства к электрону, электроотрицательность).

Химическая связь

Цель работы: изучить типы химической связи, их характеристики, влияние типа химической связи на свойства веществ.

Задание: дать характеристику типам химической связи, привести примеры веществ с различным типом химической связи, изучить свойства химической связи, установить влияние типа химической связи на свойства веществ.

Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:

- строение электронных оболочек атомов;
- строение периодической системы;
- изменение свойств элементов в периодах и группах периодической системы.

В результате выполнения работы студент должен:

Знать:

- типы химической связи;
- характеристики и свойства химической связи;
- теорию гибридизации;
- виды межмолекулярных взаимодействий.

Уметь:

- определять тип химической связи в различных соединениях;
- определять гибридное состояние атомов в соединениях и форму многоатомных частиц.

Владеть:

- навыками определения типа химической связи в соединении;
- навыками установления свойств веществ в зависимости от типа химической связи.

Вопросы к защите:

1. Понятие химической связи. Типы химической связи. Общие свойства химической связи (длина связи, энергия связи).
2. Ковалентная связь. Квантово-механическое описание ковалентной связи.
3. Механизмы образования ковалентной связи.
4. Свойства ковалентной связи (полярность, поляризуемость, кратность, насыщаемость, направленность).
5. Гибридизация атомных орбиталей. Типы гибридизации и геометрия молекул.
6. Ионная связь. Механизм образования. Свойства ионной связи.

7. Водородная связь, образование, свойства. Влияние водородной связи на свойства веществ.
8. Металлическая связь.
9. Силы межмолекулярного взаимодействия.

Термодинамика и термохимия

Цель работы: изучить основные понятия и законы химической термодинамики.

Задание: дать характеристику понятиям: внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса, тепловой эффект, термохимия; сформулировать закон Гесса, научиться применять понятия и законы термодинамики и термохимии для решения задач.

Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:

- понятия: теплота, работа, энергия, абсолютная температура;
- агрегатные состояния веществ.

В результате выполнения работы студент должен:

Знать:

- характеристику понятий: внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса, тепловой эффект, термохимия;
- формулировку закона Гесса и следствия из него;
- уравнение Гиббса;
- гомогенные, гетерогенные процессы.

Уметь:

- использовать табличные данные для термохимических и термодинамических расчетов;
- определять качественное изменение энтропии в химических процессах.

Владеть:

- навыками расчета тепловых эффектов химических процессов;
- способами установления направления и возможности протекания самопроизвольного процесса.

Вопросы к защите:

1. Что изучает термодинамика?
2. Определения основных понятий в термодинамике: система, фаза, процесс, параметры состояния, функции параметров состояния, теплота, работа.
3. Что такое внутренняя энергия системы? Можно ли определить ее абсолютное значение?
4. Что такое энтальпия реакции; стандартная энтальпия; стандартная энтальпия образования?
5. Какие условия в термодинамике считаются стандартными?
6. Закон Гесса и следствия из него.
7. Что такое энтропия? Примеры процессов, сопровождающихся увеличением и уменьшением энтропии системы.
8. Какая термодинамическая величина характеризует возможность и направление протекания самопроизвольного процесса?
9. Уравнение Гиббса. Роль энтальпийного и энтропийного факторов в определении возможности протекания процесса.

Химическая кинетика

Цель работы: изучить основные понятия и законы химической кинетики.

Задание: дать характеристику понятиям: скорость химической реакции, константа скорости, температурный коэффициент, химическое равновесие, константа равновесия; сформулировать закон действующих масс, правило Вант-Гоффа, научиться применять понятия и законы химической кинетики для решения задач.

Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:

- тепловой эффект реакции;
- экзотермические и эндотермические процессы;
- гомогенные и гетерогенные процессы.

В результате выполнения работы студент должен:

Знать:

- характеристику понятий: скорость химической реакции, константа скорости, температурный коэффициент, химическое равновесие, константа равновесия;
- формулировку закона действующих масс и его математическое выражение;
- правило Вант-Гоффа и его математическое выражение;
- константу химического равновесия.

Уметь:

- определять зависимость скорости химической реакции от концентрации веществ, температуры, давления, объема реагирующей смеси;
- определять направление смещения химического равновесия под действием различных факторов.

Владеть:

- навыками расчета равновесных концентраций процесса;
- навыками расчета скорости химической реакции.

Вопросы к защите:

1. Что изучает химическая кинетика?
2. Определение скорости реакции в гомогенных и гетерогенных системах.
3. Формулировка закона действующих масс, его математическое выражение.
4. Что определяет константа скорости реакции? Какие факторы влияют на ее величину?
5. Как и почему меняется скорость химических реакций при изменении температуры?

Уравнение Вант – Гоффа.

6. Что такое энергия активации?
7. Как влияет природа и состояние реагирующих веществ на скорость химической реакции?
8. Что такое катализатор, катализ? На чем основано влияние катализатора на изменение скорости реакции?
9. Какие реакции называются обратимыми и необратимыми?
10. Какое состояние называется химическим равновесием? Почему химическое равновесие называется динамическим и подвижным?
11. В чем состоит физический смысл константы химического равновесия?
12. Принцип Ле Шателье.
13. Как влияет на смещение равновесия изменение концентраций веществ, температура, давление, катализатор?

Скорость химических реакций и химическое равновесие

Цель работы: установить влияние внешних факторов на скорость химической реакции и химическое равновесие.

Задание: экспериментально подтвердить закон действующих масс, правило Вант-Гоффа, принцип Ле Шателье. Построить графики зависимости скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ и от температуры.

Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:

- классы неорганических соединений;
- гомогенные и гетерогенные системы, закон действующих масс, правило Вант-Гоффа, принцип Ле Шателье.

В результате выполнения лабораторной работы студент должен:

Знать:

- способы смещения химического равновесия;
- влияние внешних факторов – концентрации, температуры, площади поверхности на скорость химической реакции.

Уметь:

- определять скорость химической реакции;
- рассчитывать величину температурного коэффициента на основании экспериментальных данных;

- делать вывод о направлении смещения химического равновесия.

Владеть:

- навыками работы с химическими реактивами и химической посудой.

Вопросы к защите лабораторной работы:

- дать понятие скорости гомогенной/гетерогенной реакции;
- дать понятие обратимых/необратимых химических реакций, химического равновесия;
- объяснить влияние внешних факторов на скорость химической реакции, на смещение химического равновесия.

Растворы

Цель работы: сформировать основные представления современной теории растворов.

Задание: дать характеристику растворам, их классификации; изучить коллигативные свойства растворов.

Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:

- агрегатные состояния веществ;
- экзотермические и эндотермические процессы;
- гомогенные и гетерогенные системы.

В результате выполнения работы студент должен:

Знать:

- классификацию растворов;
- закономерности растворения различных веществ в воде;
- способы выражения состава раствора;
- коллигативные свойства растворов.

Уметь:

- понимать различия между растворами и смесями веществ;
- определять растворитель и растворенное вещество.

Владеть:

- способами выражения и расчета концентраций растворов;
- навыками расчета зависимостей осмотического давления, температур замерзания и кипения растворов, давления пара растворителя над раствором в зависимости от концентрации растворенного вещества.

Вопросы к защите:

1. Что такое растворы? Каков механизм процесса растворения?
2. Что такое растворимость, коэффициент растворимости?
3. По каким признакам классифицируются растворы твердых веществ?
4. От чего зависит растворимость газов в жидкости? Закон Генри.
5. Способы выражения концентраций, применяемые для выражения состава раствора?
6. Свойства разбавленных растворов неэлектролитов: давление пара над раствором, температуры кипения и замерзания, осмотическое давление.

Способы выражения концентраций растворов

Цель работы: изучить способы выражения концентраций растворов и научиться решать задачи.

Задание: дать характеристику видам концентраций: процентная, молярная, нормальная, моляльная.

Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:

- растворы, их классификация;
- растворимость, коэффициент растворимости;
- растворитель, растворенное вещество;
- закон эквивалентов.

В результате выполнения работы студент должен:

Знать:

- виды концентраций: процентная, молярная, нормальная, моляльная.

Уметь:

- записывать формулы для расчета концентраций и выражать из них различные величины.

Владеть:

- способами выражения и расчета концентраций растворов;
- методами перехода от одного способа выражения концентрации раствора к другому.

Вопросы к защите:

1. Что выражает процентная концентрация? Каковы единицы измерения концентрации?
2. Что выражает молярная концентрация? Каковы единицы измерения концентрации?
3. Что выражает нормальная концентрация? Каковы единицы измерения концентрации?
4. Что выражает моляльная концентрация? Каковы единицы измерения концентрации?

Теория электролитической диссоциации

Цель работы: изучить свойства растворов электролитов.

Задание: сравнить химическую активность сильных и слабых электролитов, установить роль воды в процессе диссоциации, исследовать влияние внешних условий на протекание процесса диссоциации, изучить особенности протекания химических реакций в растворах электролитов.

Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:

- классы неорганических соединений;
- химическое равновесие, константа химического равновесия;
- понятия: электролитическая диссоциация, сильные и слабые электролиты, степень диссоциации;
- среда растворов, кислотно-основные индикаторы.

В результате выполнения лабораторной работы студент должен:

Знать:

- сильные и слабые электролиты;
- особенности диссоциации слабых электролитов;
- понятие кислот, оснований, солей с позиций ТЭД;
- окраску индикаторов в различных средах.

Уметь:

- записывать молекулярные и ионные уравнения диссоциации;
- использовать кислотно-основные индикаторы для определения среды растворов.

Владеть:

- навыками работы с химическими реактивами и химической посудой.

Вопросы к защите лабораторной работы:

- дать понятия электролитической диссоциации, электролитам, степени диссоциации;
- объяснить различия в химической активности сильных и слабых электролитов;
- объяснить влияние одноименного иона на степень диссоциации слабого электролита;
- объяснить роль растворителя в процессе диссоциации.

Гидролиз солей

Цель работы: изучить процесс гидролиза солей.

Задание: установить роль воды в процессе гидролиза, исследовать влияние внешних условий на протекание процесса гидролиза, научиться определять тип механизма гидролиза, записывать уравнения реакций гидролиза.

Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:

- классы неорганических соединений;
- химическое равновесие, константа химического равновесия;
- понятия: электролитическая диссоциация, сильные и слабые электролиты, гидролиз;
- среда растворов, кислотно-основные индикаторы.

В результате выполнения лабораторной работы студент должен:

Знать:

- классификацию солей по отношению к воде;

- изменение среды растворов при гидролизе;
- факторы, влияющие на протекание гидролиза.

Уметь:

- записывать молекулярные и ионные уравнения гидролиза;
- определять тип механизма гидролиза;
- использовать кислотно-основные индикаторы для определения среды растворов.

Владеть:

- навыками работы с химическими реактивами и химической посудой;
- приемами нагревания.

Вопросы к защите лабораторной работы:

- дать понятие гидролиза солей, классификацию солей по отношению к воде;
- объяснить изменение среды растворов в результате гидролиза;
- объяснить влияние нагревания, разбавления раствора, присутствия кислот и оснований на степень гидролиза;
- объяснить механизм совместного гидролиза солей.

Получение и свойства коллоидных систем

Цель работы: изучить свойства коллоидных растворов.

Задание: научиться получать коллоидные растворы различными методами, определять заряд коллоидных частиц, записывать строение мицеллы.

Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:

- классы неорганических соединений;
- понятие дисперсных систем, их классификация;
- строение коллоидных систем.

В результате выполнения лабораторной работы студент должен:

Знать:

- методы получения коллоидных систем;
- строение коллоидной частицы, мицеллы;
- оптические свойства коллоидных систем.

Уметь:

- получать коллоидные системы методами физической и химической конденсации;
- определять заряд коллоидных частиц;
- записывать уравнения происходящих реакций;
- записывать строение мицеллы.

Владеть:

- навыками работы с химическими реактивами и химической посудой;
- капиллярным методом анализа.

Вопросы к защите лабораторной работы:

- назвать методы получения коллоидных систем;
- объяснить наличие заряда у коллоидных частиц;
- объяснить причины кинетической и агрегативной устойчивости коллоидных систем.

Адсорбция

Цель работы: исследовать зависимость процесса адсорбции от концентрации.

Задание: рассчитать величину адсорбции уксусной кислоты при разных концентрациях раствора, построить график изотермы адсорбции, используя логарифмическую форму уравнения Фрейндлиха, графически найти величину константы адсорбции и адсорбционного показателя.

Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:

- понятия: адсорбция, адсорбент, изотерма адсорбции, уравнение Фрейндлиха;
- титрование, индикаторы, эквивалентная концентрация, закон эквивалентов.

В результате выполнения лабораторной работы студент должен:

Знать:

- зависимость величины адсорбции от концентрации.

Уметь:

- строить график зависимости величины адсорбции от концентрации;
- графически определять величины константы адсорбции и адсорбционного показателя;
- записывать уравнения происходящих реакций;
- рассчитывать концентрацию раствора по результатам титрования.

Владеть:

- навыками работы с химическими реактивами и химической посудой;
- приемами титрования, фильтрования.

Вопросы к защите лабораторной работы:

- дать понятия адсорбции, адсорбента;
- объяснить зависимость величины адсорбции от концентрации;
- объяснить построение графика зависимости величины адсорбции от концентрации;
- объяснить графическое определение величины константы адсорбции и адсорбционного показателя;

• объяснить сущность метода титрования и его использования для установления концентрации раствора.

Окислительно-восстановительные реакции

Цель работы: исследовать условия протекания окислительно-восстановительных реакций.

Задание: провести окислительно-восстановительные реакции различных типов, научиться определять степени окисления элементов, окислитель и восстановитель, процессы окисления и восстановления, расставлять коэффициенты в уравнениях окислительно-восстановительных реакций, установить роль среды на направление окислительно-восстановительных реакций и характер образующихся продуктов.

Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:

- классы неорганических соединений;
- понятия: окислительно-восстановительные реакции, окисление, восстановление, окислитель, восстановитель, степень окисления;
- электролитическая диссоциация, сильные и слабые электролиты.

В результате выполнения лабораторной работы студент должен:

Знать:

- классификацию окислительно-восстановительных реакций;
- электронный механизм процессов окисления и восстановления;
- элементы с постоянной и переменной степенью окисления;
- типичные окислители и типичные восстановители.

Уметь:

- определять степени окисления элементов в соединениях;
- определять окислитель и восстановитель, процессы окисления и восстановления;
- записывать уравнения окислительно-восстановительных реакций и расставлять коэффициенты.

Владеть:

- навыками работы с химическими реактивами и химической посудой.

Вопросы к защите лабораторной работы:

• объяснить проявление окислительно-восстановительной двойственности у пероксида водорода;

• объяснить восстановительные свойства иодида калия и окислительные свойства перманганата калия;

• объяснить методику расстановки коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций;

• объяснить влияние среды раствора на направление протекания окислительно-

восстановительных реакций.

Электрохимические расчеты

Цель работы: изучить электрохимические процессы: гальванический элемент, коррозия, электролиз.

Задание: рассчитать значения электродных потенциалов по уравнению Нернста; определить катодный и анодный процессы при работе гальванического элемента, при протекании коррозии, при работе электролизера; осуществить расчеты по законам Фарадея.

Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:

- классы неорганических соединений;
- понятия: окислительно-восстановительные реакции, окисление, восстановление, окислитель, восстановитель, степень окисления;
- электролитическая диссоциация, сильные и слабые электролиты.

В результате выполнения лабораторной работы студент должен:

Знать:

- строение электрода, электродные процессы;
- уравнение Нернста;
- строение гальванического элемента;
- виды и механизмы коррозии;
- закономерности процессов электролиза в расплавах и растворах.

Уметь:

- записывать уравнения катодных и анодных процессов при работе гальванического элемента, при протекании процесса коррозии, при протекании электролиза;
- определять продукты, образующиеся в электрохимических процессах;
- пользоваться таблицей стандартных электродных потенциалов.

Владеть:

- навыками расчета электродных потенциалов, ЭДС гальванического элемента;
- навыками расчета параметров процесса электролиза с использованием законов Фарадея.

Вопросы к защите:

1. Что называется электродом? Приведите примеры.
2. Что такое электродный потенциал? От чего он зависит? По какой формуле можно рассчитать значение электродного потенциала?
3. Что такое стандартный электродный потенциал? Как он определяется?
4. Что представляет собой ряд напряжений металлов?
5. Как определить направление протекания окислительно-восстановительного процесса?
6. Что такое гальванический элемент?
7. Какой электрод в гальваническом элементе является катодом; анодом?
8. Какие процессы протекают на катоде и аноде в гальваническом элементе?
9. Где находят применение гальванические элементы?
10. Что такое коррозия? Виды коррозии.
11. Что такое химическая коррозия? Какие виды химической коррозии?
12. При каких условиях протекает электрохимическая коррозия?
13. Как протекает электрохимическая коррозия при нарушении анодного и катодного покрытия?
14. Какие методы применяют для защиты от коррозии?
15. Электролиз в расплавах и растворах. Электродные процессы.
16. Электролиз с растворимым анодом.
17. Законы электролиза.

Комплексные соединения

Цель работы: исследовать протекание процессов комплексообразования в растворах.

Задание: получить комплексные соединения с комплексным катионом, комплексным анионом, комплексным катионом и анионом, изучить химические свойства комплексных

соединений в реакциях окисления-восстановления, обмена, изучить устойчивость комплексных соединений, научиться записывать формулы комплексных соединений, давать им названия.

Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:

- классы неорганических соединений;
- строение комплексного соединения: комплексообразователь, лиганды, внешняя и внутренняя сфера, координационное число;
- реакции обмена, окислительно-восстановительные реакции, степень окисления;
- химическое равновесие, константа химического равновесия;
- электролитическая диссоциация, сильные и слабые электролиты.

В результате выполнения лабораторной работы студент должен:

Знать:

- строение комплексного соединения: комплексообразователь, лиганды, внешняя и внутренняя сфера, координационное число;
- методы получения комплексных соединений;
- свойства комплексных соединений;
- классификацию комплексных соединений;
- номенклатуру комплексных соединений.

Уметь:

- определять заряд комплексообразователя, комплексной частицы;
- называть комплексные соединения в соответствии с правилами номенклатуры;
- записывать уравнения диссоциации комплексного соединения, комплексного иона, константы нестойкости;
- сравнивать устойчивость комплексных ионов на основании значений констант нестойкости.

Владеть:

- навыками работы с химическими реактивами и химической посудой.

Вопросы к защите лабораторной работы:

- указать структурные части комплексного соединения, дать название;
- определить заряд комплексообразователя, комплексной частицы;
- записать диссоциацию и константу нестойкости комплексного соединения;
- объяснить значение координационного числа комплексообразователя.

Общие свойства неметаллов

Цель работы: изучить методы получения, физические и химические свойства неметаллов и их соединений.

Задание: получить водород в лаборатории и научиться определять его присутствие, изучить физические свойства неметаллов, исследовать окислительные и восстановительные свойства неметаллов и их соединений, провести качественные реакции на галогенид-ионы, сульфат-ион, изучить дегидратирующие свойства концентрированной серной кислоты.

Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:

- классы неорганических соединений;
- периодический закон и периодическая система химических элементов;
- окислительно-восстановительные реакции;
- типы неорганических реакций.

В результате выполнения лабораторной работы студент должен:

Знать:

- лабораторные методы получения водорода, его физические и химические свойства;
- физические и химические свойства галогенов, кислорода, азота, серы и их соединений;
- качественные реакции на галогенид-ионы, сульфат-ион.

Уметь:

- собирать установку для получения водорода в лаборатории;

- определять присутствие водорода;
- определять кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства веществ на основании положения элементов в периодической системе;
- записывать уравнения происходящих реакций;
- проводить качественное определение галогенид-ионов и сульфат-иона.

Владеть:

- навыками работы с химическими реактивами и химической посудой;
- приемами нагревания, работы с концентрированными кислотами.

Вопросы к защите лабораторной работы:

- объяснить изменение кислотно-основных свойств элементов и их соединений в периодах и группах периодической системы;
- объяснить изменение окислительно-восстановительных свойств элементов и их соединений в периодах и группах периодической системы;
- объяснить, какие кислоты и металлы могут быть использованы для получения водорода;
- назвать способы качественного определения галогенид-ионов, сульфат-иона.

Общие свойства металлов

Цель работы: изучить физические и химические свойства металлов и их соединений.

Задание: изучить химические свойства металлов в реакциях с водой, разбавленными и концентрированными кислотами, растворами оснований и солей, исследовать окислительные и восстановительные свойства металлов и их соединений.

Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:

- классы неорганических соединений;
- периодический закон и периодическая система химических элементов;
- ряд электродных потенциалов;
- окислительно-восстановительные реакции;
- типы неорганических реакций.

В результате выполнения лабораторной работы студент должен:

Знать:

- физические и химические свойства металлов;
- условия взаимодействия металлов с растворами кислот, растворами оснований, растворами солей, с концентрированными кислотами.

Уметь:

- записывать уравнения происходящих реакций;
- объяснять химическую активность металлов на основании их положения в ряду стандартных электродных потенциалов.

Владеть:

- навыками работы с химическими реактивами и химической посудой;
- работы с концентрированными кислотами, щелочными металлами.

Вопросы к защите лабораторной работы:

- перечислить металлы, способные взаимодействовать с водой с выделением водорода;
- перечислить металлы, способные взаимодействовать с растворами кислот с выделением водорода;
- перечислить металлы, способные взаимодействовать с растворами оснований с выделением водорода;
- объяснить активность металлов на основании их положения в ряду напряжений металлов;
- объяснить взаимодействие металлов с концентрированными кислотами.

Предельные углеводороды

Цель работы: изучить лабораторные методы получения алканов, их физические и химические свойства.

Задание: получить метан и охарактеризовать его физические свойства; исследовать

химическую активность алканов в реакциях присоединения и окисления; выявить особенности протекания реакций замещения у алканов; установить взаимосвязь химического поведения алканов и их электронного строения.

Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:

- понятия: гомологический ряд, изомерия;
- типы органических реакций, механизм радикального замещения;
- номенклатура алканов: тривиальная, систематическая.

В результате выполнения лабораторной работы студент должен:

Знать:

- методы получения алканов в лаборатории;
- химические свойства алканов.

Уметь:

- получать предельные углеводороды в лабораторных условиях;
- устанавливать взаимосвязь между строением и свойствами предельных углеводородов;
- записывать уравнения происходящих реакций;
- называть предельные углеводороды в соответствии с правилами номенклатуры.

Владеть:

- методами получения газообразных веществ;
- приемами нагревания, работы с концентрированными кислотами.

Вопросы к защите лабораторной работы:

- назвать правила систематической номенклатуры алканов;
- объяснить электронное строение алканов (тип гибридизации, тип химической связи, прочность связи);
- охарактеризовать химические свойства алканов и сделать вывод о причинах их низкой реакционной способности.

Непредельные углеводороды

Цель работы: изучить лабораторные методы получения алкенов и алкинов, их физические и химические свойства; изучить качественные реакции на двойную связь.

Задание: получить этилен и ацетилен, охарактеризовать их физические свойства; исследовать химическую активность алкенов и алкинов в реакциях присоединения и окисления; установить взаимосвязь химического поведения алкенов и алкинов и их электронного строения; сравнить химическую активность алкенов, алкинов и алканов.

Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:

- понятия: гомологический ряд, изомерия;
- типы органических реакций, реакции окисления и присоединения;
- правило Зайцева, правило Марковникова;
- номенклатура алкенов и алкинов: тривиальная, систематическая.

В результате выполнения лабораторной работы студент должен:

Знать:

- методы получения алкенов и алкинов в лаборатории;
- химические свойства алкенов и алкинов;
- качественные реакции на кратную связь.

Уметь:

- получать этиленовые и ацетиленовые углеводороды в лабораторных условиях;
- устанавливать взаимосвязь между строением и свойствами алкенов и алкинов;
- записывать уравнения происходящих реакций;
- называть алкены и алкины в соответствии с правилами номенклатуры.

Владеть:

- методами получения газообразных веществ;
- методами распознавания этиленовых и ацетиленовых углеводородов;

- приемами нагревания, работы с концентрированными кислотами.

Вопросы к защите лабораторной работы:

- назвать правила систематической номенклатуры алкенов и алкинов;
- объяснить электронное строение алкенов и алкинов (тип гибридизации, тип химической связи, прочность связи);
- охарактеризовать химические свойства алкенов и алкинов и сделать вывод о причинах их высокой реакционной способности;
- сравнить химическую активность алкенов, алкинов и алканов.

Ароматические углеводороды. Правила ориентации

Цель работы: изучить физические и химические свойства ароматических углеводородов; исследовать условия и направление протекания реакций замещения.

Задание: охарактеризовать физические свойства бензола и толуола; исследовать химическую активность аренов в реакциях присоединения и окисления; установить взаимосвязь химического поведения аренов и их электронного строения; установить особенности протекания реакций замещения в незамещенных и замещенных аренах; сравнить химическую активность аренов, алкинов, алкенов и алканов.

Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:

- понятия: гомологический ряд, изомерия, ароматичность;
- типы органических реакций, механизм реакции электрофильного замещения;
- типы заместителей в бензольном кольце и правила ориентации;
- номенклатура аренов: тривиальная, систематическая.

В результате выполнения лабораторной работы студент должен:

Знать:

- влияние заместителей на электронное строение и направление протекания реакций замещения в бензольном кольце;
- условия протекания химических реакций в бензольном кольце и в боковой цепи.

Уметь:

- устанавливать взаимосвязь между строением и свойствами ароматических углеводородов;
- прогнозировать направление протекания реакций замещения в ароматических углеводородах;
- записывать уравнения происходящих реакций;
- называть бензол и его гомологи в соответствии с правилами номенклатуры.

Владеть:

- приемами нагревания, работы с концентрированными кислотами.

Вопросы к защите лабораторной работы:

- назвать правила систематической номенклатуры аренов;
- объяснить электронное строение аренов (тип гибридизации, тип химической связи, прочность связи, кратность связи, энергия сопряжения);
- охарактеризовать химические свойства бензола и его гомологов;
- назвать типы заместителей в бензольном кольце, объяснить их влияние на распределение электронной плотности и реакционную способность бензольного кольца с позиций теории электронных смещений;
- объяснить направление протекания реакций замещения в бензольном кольце;
- сравнить химическую активность аренов, непредельных и предельных углеводородов.

Спирты

Цель работы: изучить физические и химические свойства предельных одноатомных и многоатомных спиртов; изучить качественную реакцию на многоатомные спирты.

Задание: охарактеризовать физические свойства одноатомных спиртов; исследовать их химическую активность в реакциях замещения, окисления; установить взаимосвязь химического поведения спиртов и электронного строения; сравнить особенности химического поведения одноатомных и многоатомных спиртов.

Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:

- понятия: гомологический ряд, изомерия, функциональная группа, индукционный эффект, водородные связи, кислотные свойства;

- типы органических реакций, замещение, окисление;

- номенклатура: тривиальная, систематическая.

В результате выполнения лабораторной работы студент должен:

Знать:

- условия протекания реакций замещения водорода в гидроксогруппе;

- качественную реакцию на многоатомные спирты.

Уметь:

- объяснять влияние строения радикала на растворимость спиртов;

- сравнивать кислотно-основные свойства одноатомных, многоатомных спиртов и воды;

- записывать уравнения происходящих реакций;

- проводить качественное определение многоатомных спиртов;

- называть спирты в соответствии с правилами номенклатуры.

Владеть:

- приемами нагревания, работы с концентрированными кислотами, щелочными металлами.

Вопросы к защите лабораторной работы:

- назвать правила систематической номенклатуры спиртов;

- объяснить электронное строение спиртов (тип гибридизации, тип химической связи, полярность связи);

- объяснить способность спиртов к образованию водородных связей;

- охарактеризовать гидрофильные и гидрофобные свойства спиртов, их зависимость от строения радикала и атомности;

- охарактеризовать многообразие химических свойств спиртов;

- охарактеризовать кислотные свойства спиртов, сравнить их со свойствами воды;

- назвать отличия в химическом поведении одноатомных и многоатомных спиртов.

Фенолы

Цель работы: изучить физические и химические свойства одноатомных и многоатомных фенолов; сравнить химическое поведение спиртов и фенолов.

Задание: охарактеризовать физические свойства фенолов; исследовать химическую активность фенолов в реакциях замещения и окисления; установить взаимосвязь химического поведения фенолов и электронного строения; сравнить особенности химического поведения фенолов и спиртов.

Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:

- понятия: гомологический ряд, изомерия, функциональная группа, индукционный эффект, мезомерный эффект, водородные связи, кислотные свойства;

- типы органических реакций, замещение, окисление;

- номенклатура: тривиальная, систематическая.

В результате выполнения лабораторной работы студент должен:

Знать:

- качественную реакцию на фенолы.

Уметь:

- объяснять влияние гидроксогруппы на направление реакций замещения в бензольном кольце;

- сравнивать кислотно-основные свойства фенолов, спиртов и воды;

- записывать уравнения происходящих реакций;

- проводить качественное определение фенолов;

- называть фенолы в соответствии с правилами номенклатуры.

Владеть:

- приемами работы с концентрированными кислотами.

Вопросы к защите лабораторной работы:

- назвать правила систематической номенклатуры фенолов;
- объяснить электронное строение фенолов, взаимное влияние гидроксогруппы и бензольного кольца;
- объяснить способность фенолов к образованию водородных связей;
- сравнить протекание реакций замещения в бензольном кольце фенолов и аренов, объяснить скорость и направление реакций в фенолах с позиций теории электронных смещений;
- охарактеризовать кислотные свойства фенолов, сравнить их со свойствами спиртов и воды;
- сравнить химическое поведение фенолов и спиртов.

Альдегиды, кетоны

Цель работы: изучить физические и химические свойства карбонильных соединений; сравнить химическое поведение альдегидов и кетонов; изучить качественные реакции на альдегидную группу.

Задание: получить уксусный альдегид и охарактеризовать его физические свойства; исследовать химическую активность альдегидов и кетонов в реакциях присоединения и окисления; установить взаимосвязь химического поведения карбонильных соединений и их электронного строения.

Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:

- понятия: гомологический ряд, изомерия, функциональная группа, индукционный эффект;
- типы органических реакций, присоединение, окисление, конденсация;
- номенклатура: тривиальная, систематическая.

В результате выполнения лабораторной работы студент должен:

Знать:

- лабораторные методы получения альдегидов и кетонов;
- качественные реакции на альдегидную группу.

Уметь:

- получать уксусный альдегид в лаборатории;
- записывать уравнения происходящих реакций;
- проводить качественное определение альдегидов;
- называть альдегиды и кетоны в соответствии с правилами номенклатуры.

Владеть:

- приемами нагревания, перегонки, работы с концентрированными кислотами, щелочными металлами.

Вопросы к защите лабораторной работы:

- назвать правила систематической номенклатуры альдегидов и кетонов;
- объяснить электронное строение карбонильной группы;
- охарактеризовать типы химических реакций для альдегидов и кетонов;
- назвать качественные реакции на альдегидную группу и указать признаки протекания реакций;
- назвать сходство и отличия в химическом поведении альдегидов и кетонов.

Карбоновые кислоты

Цель работы: изучить физические и химические свойства карбоновых кислот; сравнить химическое поведение карбоновых и минеральных кислот.

Задание: исследовать химическую активность карбоновых кислот в реакциях замещения; установить взаимосвязь химического поведения карбоновых кислот и их электронного строения; сравнить кислотные свойства спиртов, одноосновных и многоосновных карбоновых кислот и минеральных кислот.

Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:

- понятия: гомологический ряд, изомерия, функциональная группа, индукционный эффект,

водородные связи, кислотные свойства, водородный показатель;

- типы органических реакций, замещение, этерификация;
- номенклатура: тривиальная, систематическая.

В результате выполнения лабораторной работы студент должен:

Знать:

- функциональные производные карбоновых кислот.

Уметь:

- объяснять влияние строения радикала и количества карбоксильных групп на растворимость карбоновых кислот;
- сравнивать кислотно-основные свойства карбоновых кислот, минеральных кислот, спиртов и воды;
- записывать уравнения происходящих реакций;
- называть карбоновые кислоты в соответствии с правилами номенклатуры.

Владеть:

- приемами нагревания, перегонки, работы с концентрированными кислотами.

Вопросы к защите лабораторной работы:

- назвать правила систематической номенклатуры карбоновых кислот;
- объяснить электронное строение карбоксильной группы;
- объяснить способность карбоновых кислот к образованию водородных связей;
- охарактеризовать гидрофильные и гидрофобные свойства карбоновых кислот, их зависимость от строения радикала и основности;
- охарактеризовать многообразие химических свойств карбоновых кислот;
- охарактеризовать кислотные свойства карбоновых кислот, сравнить их со свойствами минеральных кислот, спиртов и воды;
- назвать особенности в химическом поведении одноосновных и многоосновных кислот.

Амины. Аминокислоты

Цель работы: изучить методы получения, физические и химические свойства аминов жирного ряда, выявить отличия в химическом поведении первичных, вторичных и третичных аминов; изучить химические свойства аминокислот, как бифункциональных соединений.

Задание: получить первичные амины различными методами; исследовать основные свойства аминов; установить взаимосвязь химического поведения аминов и их строения; провести качественную реакцию на первичные амины; исследовать основные и кислотные свойства аминокислот; установить взаимосвязь химического поведения аминокислот и их строения; провести качественные реакции на аминокислоты.

Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:

- понятия: гомологический ряд, изомерия, функциональная группа, индукционный эффект, основность, кислотность;
- номенклатура: тривиальная, систематическая.

В результате выполнения лабораторной работы студент должен:

Знать:

- лабораторные методы получения аминов;
- качественную реакцию на первичные амины;
- качественные реакции на аминокислоты.

Уметь:

- получать газообразные амины в лаборатории;
- сравнивать кислотно-основные свойства аминов и аммиака;
- объяснять амфотерные свойства аминокислот;
- сравнивать свойства аминокислот, карбоновых кислот и аминов;
- записывать уравнения происходящих реакций;
- проводить качественное определение первичных аминов;

- называть амины и аминокислоты в соответствии с правилами номенклатуры.

Владеть:

- приемами нагревания, получения газообразных веществ, работы со щелочными металлами.

Вопросы к защите лабораторной работы:

- назвать правила систематической номенклатуры аминов;
- объяснить электронное строение аминов (тип гибридизации, тип химической связи, полярность связи);
- назвать методы получения аминов;
- охарактеризовать основные и кислотные свойства аминов, сравнить их со свойствами аммиака;
- назвать отличия в химическом поведении первичных, вторичных и третичных аминов.
- назвать правила систематической номенклатуры аминокислот;
- назвать качественные реакции на аминокислоты;
- охарактеризовать основные и кислотные свойства аминокислот, сравнить их со свойствами аминов и карбоновых кислот.

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ К ПРАКТИЧЕСКИМ ЗАНЯТИЯМ

Техника безопасности при работе с органическими веществами

Цель работы: изучить правила поведения и техники безопасности при работе в лаборатории органической химии; теоретические основы методов и приемов выполнения химического эксперимента.

Задание: получить сведения о требованиях безопасности при работе с органическими веществами, химической посудой и оборудованием; о правилах поведения в лаборатории и содержании рабочего места; о приемах безопасной работы при нагревании, получении жидких и газообразных веществ.

Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:

- общие правила поведения и работы в химической лаборатории;
- основы техники безопасности при работе с химическими реактивами;
- общие сведения и химической посуде и оборудовании.

В результате выполнения работы студент должен:

Знать:

- правила поведения, содержания рабочего места и работы в лаборатории органической химии;
- особенности работы с органическими веществами;
- правила техники безопасности в лаборатории органической химии;
- методы получения газообразных и жидких веществ, правила работы с химической посудой, оборудованием, нагревательными приборами.

Уметь:

- собирать установки для получения газообразных и жидких веществ;
- проводить нагревание на спиртовке, плитке, водяной и песочной бане;
- пользоваться химической посудой и оборудованием.

Вопросы к защите:

- назвать правила безопасной работы со щелочными металлами, концентрированными кислотами и щелочами;
- назвать общие правила поведения в лаборатории и содержания рабочего места;
- перечислить действия при попадании на кожу концентрированных кислот, концентрированных щелочей, при возникновении возгорания;
- назвать правила нагревания на спиртовке, плитке, водяной и песочной бане;
- объяснить устройство установки для получения газообразных и жидких веществ и правила безопасной работы с ней.

Номенклатура органических соединений

Цель работы: изучить виды и правила номенклатуры органических соединений.

Задание: получить сведения о классификации и номенклатуре органических соединений, правилах систематической номенклатуры.

Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:

- электронное строение атома углерода;
- основы теории гибридизации атомных орбиталей.

В результате выполнения работы студент должен:

Знать:

- классификацию органических веществ и правила их номенклатуры.

Уметь:

- записывать структурные формулы органических веществ;
- уметь называть органические соединения по международной и тривиальной номенклатурам.

Вопросы к защите:

- написать структурную формулу соединения по названию и назвать по другой номенклатуре;
- написать структурную формулу углеводородного радикала и дать название;
- определить в соединении первичные, вторичные, третичные и четвертичные атомы углерода.

Теоретические основы органической химии

Цель работы: изучить теоретические основы органической химии: законы, правила, теории.

Задание: получить сведения об основных теоретических представлениях в органической химии, классификации, классификации органических реакций и реагентов.

Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:

- электронное строение атома углерода;
- основы теории гибридизации атомных орбиталей;
- общие сведения о типах химической связи и свойствах ковалентной связи.

В результате выполнения работы студент должен:

Знать:

- основные положения теории химического строения А.М. Бутлерова;
- три валентных состояния атома углерода;
- основы теории электронных смещений;
- понятие об изомерии органических веществ и видах изомерии;
- классификацию органических реакций и реагентов;
- классификацию органических веществ.

Уметь:

- определять тип гибридизации и валентное состояние атомов углерода в соединениях;
- определять типы заместителей в соединениях;
- определять знак индукционного и мезомерного эффекта, показывать смещение электронной плотности;
- записывать формулы изомеров, определять типы изомерии;
- определять тип химической реакции в соответствии с разными признаками классификации;
- определять типы реагентов.

Вопросы к защите:

- назвать основные положения теории химического строения;
- определить механизм органической реакции;
- определить тип органического реагента;
- назвать характеристики связей в молекулах, содержащих атом углерода в первом, втором, третьем валентном состоянии;

- написать формулы структурных, геометрических, конформационных, оптических изомеров; определить принадлежность оптических изомеров к стерическому ряду;
- показать смещение электронной плотности в соединении, определить тип электронного эффекта и его знак.

Правила ориентации в бензольном кольце

Цель работы: изучить типы заместителей в бензольном кольце и их влияние на направление протекания реакций замещения.

Задание: установить взаимосвязь химического поведения аренов и их электронного строения; установить особенности протекания реакций замещения в незамещенных и замещенных аренах.

Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:

- понятия: гомологический ряд, изомерия, ароматичность;
- типы органических реакций, механизм реакции электрофильного замещения;
- типы заместителей в бензольном кольце и правила ориентации;
- номенклатура аренов: тривиальная, систематическая.

В результате выполнения работы студент должен:

Знать:

- заместители первого и второго рода;
- влияние заместителей на электронное строение и направление протекания реакций замещения в бензольном кольце.

Уметь:

- устанавливать взаимосвязь между строением и свойствами ароматических углеводородов;
- прогнозировать направление протекания реакций замещения в ароматических углеводородах;
- записывать уравнения происходящих реакций;
- называть бензол и его производные в соответствии с правилами номенклатуры.

Владеть:

- навыками прогнозирования направления протекания реакций замещения в бензольном кольце.

Вопросы к защите:

- объяснить электронное строение аренов;
- назвать типы заместителей в бензольном кольце, объяснить их влияние на распределение электронной плотности и реакционную способность бензольного кольца с позиций теории электронных смещений;
- объяснить направление протекания реакций замещения в бензольном кольце.

Генетическая связь углеводородов

Цель работы: дать сравнительную характеристику предельным, непредельным, ароматическим углеводородам; рассмотреть их генетическую взаимосвязь.

Задание: охарактеризовать методы получения предельных, непредельных, ароматических углеводородов; дать сравнительную характеристику химического поведения предельных, непредельных, ароматических углеводородов; записать уравнения химических реакций, показывающих взаимосвязь разных классов углеводородов.

Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:

- понятия: гомологический ряд, изомерия;
- типы органических реакций;
- номенклатура: тривиальная, систематическая.

В результате выполнения работы студент должен:

Знать:

- основные методы получения предельных, непредельных, ароматических углеводородов;
- характерные реакции предельных, непредельных, ароматических углеводородов;
- условия протекания химических реакций.

Уметь:

- устанавливать взаимосвязь между строением и свойствами веществ;
- записывать уравнения происходящих реакций;
- называть углеводороды в соответствии с правилами номенклатуры.

Вопросы к защите лабораторной работы:

- назвать отличия в электронном строении алканов, алкенов, алкинов, аренов;
- охарактеризовать химические свойства алканов, алкенов, алкинов, аренов;
- осуществить цепочки превращений между разными классами углеводородов;
- назвать качественные реакции, с помощью которых можно отличить алканы, алкены, алкины, арены;
- сравнить химическую активность аренов, непредельных и предельных углеводородов.

Галогенопроизводные углеводородов

Цель работы: изучить методы получения, физические и химические свойства галогенопроизводных предельных углеводородов.

Задание: охарактеризовать физические свойства галогенопроизводных предельных углеводородов; изучить их химическую активность в реакциях замещения; установить взаимосвязь химического поведения галогенопроизводных углеводородов и их электронного строения; сравнить химическую активность галогена, связанного с бензольным кольцом и находящегося в боковой цепи.

Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:

- понятия: гомологический ряд, изомерия, функциональная группа, индукционный эффект, мезомерный эффект;
- типы органических реакций, механизм реакции нуклеофильного замещения;
- номенклатура: тривиальная, систематическая.

В результате выполнения работы студент должен:

Знать:

- методы получения галогенопроизводных;
- влияние строения радикала на подвижность атома галогена;
- условия протекания реакций замещения галогена в бензольном кольце и углеводородной цепи.

Уметь:

- устанавливать взаимосвязь между строением и свойствами галогенопроизводных углеводородов;
- прогнозировать направление протекания реакций замещения и отщепления в галогенопроизводных углеводородов;
- записывать уравнения происходящих реакций;
- называть галогенопроизводные в соответствии с правилами номенклатуры.

Вопросы к защите:

- назвать правила систематической номенклатуры галогенопроизводных углеводородов;
- объяснить электронное строение галогенопроизводных, взаимное влияние углеводородного радикала и галогена;
- охарактеризовать химические свойства галогенопроизводных, объяснить их высокую химическую активность;
- объяснить низкую химическую активность галогена, связанного с бензольным кольцом, в реакциях замещения.

Кислородпроизводные углеводородов

Цель работы: изучить методы получения, физические и химические свойства кислородсодержащих производных углеводородов – спиртов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот.

Задание: охарактеризовать физические свойства кислородсодержащих производных углеводородов – спиртов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот; изучить их химическую

активность; установить взаимосвязь химического поведения кислородсодержащих производных углеводов и их электронного строения.

Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:

- понятия: гомологический ряд, изомерия, функциональная группа, индукционный эффект, мезомерный эффект;
- типы органических реакций, механизм реакции нуклеофильного замещения;
- номенклатура: тривиальная, систематическая.

В результате выполнения работы студент должен:

Знать:

- методы получения спиртов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот;
- объяснять физические свойства (растворимость в воде, температуры кипения и плавления) с позиций электронного строения и возможности образования водородных связей;
- особенности химического поведения спиртов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот с позиций их электронного строения.

Уметь:

- устанавливать взаимосвязь между строением и свойствами спиртов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот;
- прогнозировать направление протекания реакций спиртов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот;
- записывать уравнения происходящих реакций;
- называть соединения в соответствии с правилами номенклатуры.

Вопросы к защите:

- назвать правила систематической номенклатуры спиртов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот;
- объяснить электронное строение спиртов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот, взаимное влияние углеводородного радикала и функциональной группы;
- охарактеризовать химические свойства спиртов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот, объяснить их химическую активность;
- осуществить цепочки превращений между разными классами кислородпроизводных углеводов.

Азотпроизводные углеводов

Цель работы: изучить методы получения, физические и химические свойства азотсодержащих производных углеводов – аминов, аминокислот.

Задание: охарактеризовать физические свойства аминов, аминокислот; изучить их химическую активность; установить влияние функциональной группы на химическое поведение аминов, аминокислот.

Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:

- понятия: гомологический ряд, изомерия, функциональная группа, индукционный эффект, мезомерный эффект;
- типы органических реакций;
- кислотно-основные свойства, амфотерность;
- номенклатура: тривиальная, систематическая.

В результате выполнения работы студент должен:

Знать:

- методы получения аминов, аминокислот;
- объяснять кислотно-основные свойства аминов, аминокислот с позиций электронного строения;
- закономерности изменения кислотно-основных свойств аминов в гомологическом ряду.

Уметь:

- устанавливать взаимосвязь между строением и свойствами аминов, аминокислот;
- прогнозировать направление протекания реакций аминов, аминокислот;

- записывать уравнения происходящих реакций;
- называть соединения в соответствии с правилами номенклатуры.

Вопросы к защите:

- назвать правила систематической номенклатуры аминов, аминокислот;
- объяснить электронное строение аминов, аминокислот, взаимное влияние углеводородного радикала и функциональной группы;
- охарактеризовать химические свойства аминов, аминокислот, объяснить их химическую активность;
- осуществить цепочки превращений между разными классами азотпроизводных углеводородов.

Генетическая связь производных углеводородов

Цель работы: дать сравнительную характеристику галоген-, кислород-, азотсодержащим производным углеводородов; рассмотреть их генетическую взаимосвязь.

Задание: дать сравнительную характеристику химического поведения галоген-, кислород-, азотсодержащим производным углеводородов; записать уравнения химических реакций, показывающих взаимосвязь разных классов производных углеводородов.

Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:

- понятия: гомологический ряд, изомерия;
- типы органических реакций;
- номенклатура: тривиальная, систематическая.

В результате выполнения работы студент должен:

Знать:

- основные методы получения производных углеводородов;
- химические свойства производных предельных, непредельных, ароматических углеводородов;
- условия протекания химических реакций.

Уметь:

- устанавливать взаимосвязь между строением и свойствами веществ;
- записывать уравнения происходящих реакций;
- называть соединения в соответствии с правилами номенклатуры.

Вопросы к защите:

- охарактеризовать химические свойства галоген-, кислород-, азотпроизводных углеводородов;
- осуществить цепочки превращений между разными классами производных углеводородов.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

Для успешного усвоения материала студент должен кроме аудиторной работы заниматься самостоятельно. Самостоятельная работа является активной учебной деятельностью, направленной на качественное решение задач самообучения, самовоспитания и саморазвития. Самостоятельная работа студентов выполняется без непосредственного участия преподавателя, но по его заданию и в специально отведённое для этого время. Условием эффективности самостоятельной работы студентов является ее систематическое выполнение.

Самостоятельная работа студентов включает самостоятельную проработку теоретического материала, работу с литературой, подготовку к лекциям, практическим и лабораторным занятиям, составление конспектов, оформление отчетов по лабораторным занятиям, самостоятельное исследование теоретического материала, не выносимого на лекции или практические занятия, выполнение домашних заданий, контрольных и проверочных работ, решение задач, проведение расчетов, подготовку к экзаменам.

Все формы СРС, а также методы контроля способствуют многократному повторению материала, что, в свою очередь, позволяет студенту лучше запомнить термины и определения,

понять изучаемый материал, разобраться в алгоритме решения задач и выполнения лабораторных работ. Таким образом, СРС как одна из активных форм обучения студентов способствует формированию у них знаний, умений и навыков, направленных на самостоятельное, творческое решение задач, возникающих в практической деятельности.

При изучении общей и неорганической химии следует обращать внимание на умение записывать электронные формулы атомов элементов, определять тип химической связи в соединениях. Без этих представлений невозможно устанавливать химическую активность веществ, прогнозировать их поведение в химических реакциях. Часть теоретического материала требует заучивания, это касается формулировок законов, расчетных формул. Однако их применение требует вдумчивого подхода. Чтобы определить последовательность действий при решении какой-либо химической задачи, следует ставить себе вопросы, последовательные ответы на которые помогут прийти к правильному решению.

Изучение каждой темы органической химии надо начинать с уяснения электронного, пространственного и химического строения, свойств функциональных групп органических молекул. Функциональная группа в основном определяет химические свойства данного класса соединений. Знание этих свойств позволяет найти генетическую связь между различными классами органических соединений, понять, как из более простых молекул углеводов путем химических превращений можно получить сложнейшие биоорганические соединения – вещества высшей организованной материи.

Изучение химии представляет определенные трудности из-за большого объема фактического материала, значительного количества новых понятий, своеобразия номенклатуры соединений и самой тесной связи одного раздела с другим. Поэтому, усвоение курса химии требует систематической и последовательной работы. Важно соблюдать последовательность перехода к изучению каждого следующего раздела лишь после того, как усвоен материал предыдущего. Не следует механически запоминать формулы, константы, уравнения реакции и др. Необходимо суметь выделить главное, понять сущность тех или иных превращений, найти взаимную связь различных классов соединений и их значение, применение.

Для успешного освоения курса студенты обязаны самостоятельно выполнить ряд работ:

- изучить предлагаемые преподавателем темы теоретического материала и представить их в виде сжатого конспекта, пройти собеседование;
- выполнить в указанные сроки варианты домашних индивидуальных заданий по предложенным темам;
- подготовиться к выполнению лабораторных работ, оформляя в лабораторной тетради проведение опытов, а затем к защите лабораторной работы, пройдя собеседование;
- подготовиться к выполнению тестирования или контрольной работы на аудиторных и внеаудиторных занятиях по изученным темам.

После изучения темы теоретического материала и выполнения лабораторной работы студентам предлагается выполнить либо письменную проверочную или контрольную работу, либо тест. Контрольная или проверочная работа, тест выполняются на отдельных листах. Для успешной подготовки к текущему контролю студентам предлагаются вопросы для изучения и задания.