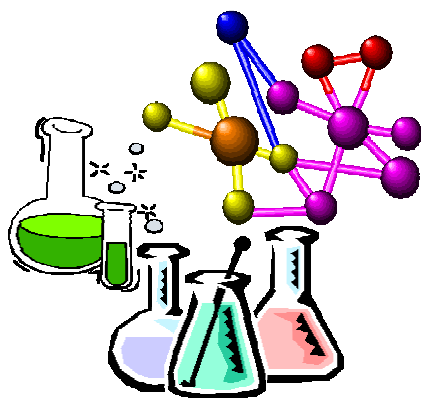


Министерство сельского хозяйства РФ
Новозыбковский филиал
ФГБОУ ВО «Брянский государственный аграрный
университет»

И.С. Иванова

Химия



Учебное пособие

Брянск, 2015

УДК 54(07)

ББК 24

X 46

Химия: учебное пособие/ Сост. И.С. Иванова. -
Брянск: Издательство Брянского ГАУ, 2015. – 156 с.

Курс лекций составлен в соответствии с рабочей программой по дисциплине Химия. Помимо теоретического материала, в нем содержатся вопросы для повторения и список литературы для подготовки к занятиям.

Печатается по решению методического совета Новозыбковского филиала Брянского ГАУ.

© Иванова И., 2015

© ФГБОУ ВО «Брянский ГАУ»

Оглавление

Введение в дисциплину	4
Тема 1. Введение	5
Предоставление о строение вещества	5
Валентность химических элементов	12
Химические формулы	15
Тема 2. Основные понятия и законы	17
Закон постоянства состава вещества	18
Закон кратных отношений	18
Закон объемных отношений	19
Закон сохранения массы вещества	19
Закон Авогадро	21
Тема 3. Периодический закон	21
История открытия периодического закона химических элементов	21
Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева	27
Тема 4. Строение атома	28
Введение	28
Атом и его строение	29
Тема 5. Химическая связь	32
Ковалентная связь	33
Ионная связь	34
Водородная связь	34
Металлическая связь	35
Степень окисления	35
Окислительно-восстановительная реакция	37
Тема 6. Вода. Растворы	44
Понятия о растворах. Классификация растворов.	44
Растворимость веществ. Факторы, влияющие на растворимость веществ.	45
Тема 7. Электролитическая диссоциация	46
Электролитическая диссоциация	46
Диссоциация оснований, кислот и солей	51
Тема 8. Гидролиз солей. Концентрация растворов	56
Характеристика гидролиза солей	56
Типы гидролиза солей	57
Влияние различных факторов на гидролиз солей	60
Тема 9. Классификация неорганических соединений и их свойства	60
Оксиды и их свойства	60
Кислоты и их свойства	62
Соли и их свойства	68
Основания и их свойства	69
Тема 10. Химические реакции	73
Введение	73
Общие понятия о химической реакции	74
Классификация химических реакций	76

Тема 11. Металлы	78
Характеристика элемента металла	78
Характеристика простого вещества	79
Химические свойства металлов	80
Получение металлов	82
Применение металлов	83
Защита металлов от коррозии	83
Тема 12. Неметаллы	85
Положение неметаллов в периодической системе	85
Физические свойства неметаллов	86
Химические свойства неметаллов	86
Применение	87
Тема 13. Основные понятия органической химии	88
Возникновение органической химии	88
Органическая химия и ее значения	89
Основные положения теории химического строения органических веществ	89
Значение теории химического строения органических веществ А.М. Бутлерова	92
Тема 14. Теория строения органических соединений	92
Гомологический ряд метана	93
Правила для названия предельных углеводородов с разветвленной цепочкой	94
Решение задач	96
Тема 15. Углеводороды и их природные источники	97
Природный газ	97
Попутные нефтяные газы	97
Нефть: нахождение в природе, физические и химические свойства, состав	98
Продукты, получаемые из нефти, их применение	99
Крекинг нефтепродуктов	101
Продукты пиролиза каменного угля	104
Тема 16. Предельные, непредельные и ароматические углеводороды	105
Предельные углеводороды (алканы)	105
Непредельные углеводороды (алкены, алкадиены, алкины)	108
Ароматические углеводороды (арены)	109
Тема 17. Кислородосодержащие ароматические соединения	122
Спирты и фенолы	122
Альдегиды и карбоновые кислоты	134
Сложные эфиры, жиры	141
Углеводы	144
Тема 18. Азотсодержащие органические соединения	147
Понятие об азотсодержащих органических соединениях	147
Белки и нуклеиновые кислоты	150
Использованная литература	155
Дополнительная литература для студентов	155

ВВЕДЕНИЕ В ДИСЦИПЛИНУ

Химия относится к числу естественных наук, изучающих окружающий нас мир со всем богатством его различных форм и многообразием происходящих в нем явлений.

Мир материален, все существующее представляет собой различные виды движущейся материи, непрерывно изменяющейся в своем движении и претерпевающей различные превращения. Определяющий признак материи - способность вызывать в человеческом организме ощущения.

Вся природа, весь мир, объективно существуют вне и независимо от сознания человека. Наши же ощущения, усиленные и проверенные с помощью приборов, позволяют глубоко проникнуть в тайны ее строения - познать материю.

В условиях современной информатизации знаний представляется целесообразным в учебном процессе иметь краткие по объему, но значительные по содержанию учебники, позволяющие студентам более оперативно усваивать большой объем материала в соответствии с госстандартами и учебными программами.

Учебное пособие достаточно полно отражает основной материал программы, характеризуется наглядностью, логичностью и последовательностью изложения.

Цель создания данного учебного пособия – в полном объеме воспроизвести соответствующий учебный курс для студентов, обучающихся по специальностям 23.02.03 Техническое обслуживание и ремонт автомобильного транспорта, 35.02.07 Механизация сельского хозяйства, 35.02.08 Электрификация и автоматизация сельского хозяйства и для всех интересующихся химией.

Тема 1. Введение

Вопросы:

1. Представление о строении вещества;
2. Валентность химических элементов;
3. Химические формулы.

1. Вопрос

Представление о строении вещества

Еще в глубокой древности, 2500 лет назад, некоторые ученые высказывали предположение о строении вещества. Греческий ученый Демокрит (460-370 до н. э.) считал, что все вещества состоят из мельчайших частичек. В научную теорию эта идея превратилась только в XVIII в. и получила дальнейшее развитие в XIX в. Возникновение представлений о строении вещества позволило не только объяснить многие явления, но и предсказать, как они будут протекать в тех или иных условиях. Появилась возможность влиять на протекание явлений.

Многие опыты подтверждают представления о строении вещества. Рассмотрим некоторые из них.

Попытаемся сжать теннисный мячик. При этом объем воздуха, который заполняет мяч, уменьшится. Можно уменьшить и объем надувного шарика, и кусочка воска, если приложить некоторое усилие. Объем тела изменяется также при его нагревании и охлаждении. Проведем опыт. Возьмем медный или латунный шарик, который в не нагретом состоянии проходит сквозь кольцо. Если шарик нагреть, то, расширившись, он уже сквозь кольцо не пройдет. Через некоторое время шарик, остыв, уменьшится в объеме, а кольцо, нагрывшись от шарика, расширится, и шарик вновь пройдет сквозь кольцо.

С помощью опыта определим, как меняется объем жидкости при нагревании. Колбу, наполненную доверху водой, плотно закроем пробкой. Сквозь пробку пропустим стеклянную трубочку. Вода частично заполнит трубку. Отметим уровень жидкости в трубке. Нагревая колбу, мы заметим, что через некоторое время уровень воды в трубке поднимется.

Следовательно, при нагревании объем тела увеличивается, а при охлаждении уменьшается.

Попытаемся объяснить, почему происходит изменение объема тела. По-видимому, все вещества состоят из отдельных частичек, между которыми имеются промежутки. Если частицы удаляются друг от друга, то объем тела увеличивается. И наоборот, когда частицы сбли-

жаются, объем тела уменьшается.

Тогда возникает вопрос: если все тела состоят из мельчайших частиц, почему они кажутся нам сплошными (например, железо, вода, стекло, дерево)?

Современная наука доказала, что частицы вещества так малы, что мы их не видим.

Для того чтобы убедиться в том, что частицы вещества малы, проделаем опыт.

В сосуде с водой растворим маленькую крупинку синей гуаши. Через некоторое время вода в нем станет синей. Отольем немного окрашенной воды в другой сосуд и дольем в него чистую воду. Раствор во втором сосуде будет окрашен слабее, чем в первом. Потом из второго сосуда снова отольем раствор уже в третий сосуд и дольем его вновь чистой водой. В этом сосуде вода будет окрашена еще слабее, чем во втором.

Поскольку в воде растворили очень маленькую крупинку гуаши и только часть ее попала в третий сосуд, то можно предположить, что крупинка состояла из большого числа мельчайших частиц.

Этот опыт и многие другие подтверждают гипотезу о том, что вещества состоят из очень маленьких частиц.

Молекулы

Все вещества состоят из отдельных частиц - это предположение было доказано современной наукой. Эти частицы были названы молекулами (в переводе с латинского «маленькая масса»).

Молекула вещества - это мельчайшая частица данного вещества. Например, самая маленькая частица воды - молекула воды. Наименьшей частицей сахара является молекула сахара. Попытаемся представить себе, каковы размеры молекул. Если бы можно было уложить в один ряд вплотную друг к другу 10000000 молекул воды, то получилась бы ниточка длиной всего в 2 мм. Малый размер молекул позволяет получить тонкие пленки различных веществ. Капля масла, например, может растекаться по воде слоем толщиной всего в 0,000002 м. Даже небольшие тела состоят из огромного числа молекул. Так, например, в крупинке сахара содержится очень большое число молекул. Подсчитано, что в 1 воздухе находится около 27 молекул. Чтобы понять, насколько велико это число, представим следующее. Через маленькое отверстие пропускают по миллиону молекул в секунду, тогда указанное количество молекул пройдет через отверстие за 840000 лет.

Из-за очень малых размеров молекулы невидимы невооруженным глазом или в обычные микроскопы. Но при помощи специального при-

бора - электронного микроскопа - удалось сфотографировать наиболее крупные из них.

Окружающие нас тела, даже похожие на первый взгляд, будут различны. В природе вы не встретите двух совершенно одинаковых снежинок или песчинок, людей, животных и пр.

Ученые с помощью опытов доказали, что молекулы разных веществ отличаются друг от друга, а молекулы одного и того же вещества одинаковы. Например, воду, полученную из сока или молока, нельзя отличить от воды, полученной путем перегонки из морской воды.

Молекулы воды одинаковы. Из таких молекул не может состоять никакое другое вещество. Молекулы, в свою очередь, состоят из еще более мелких частиц - атомов.

Например, наименьшая частица воды - это молекула воды. Она состоит из трех атомов: двух атомов водорода и одного атома кислорода. Из курса химии вы узнаете, что воду обозначают O . H - атом водорода, O - атом кислорода.

Молекулы принято изображать схематически, т. е. с помощью моделей молекул. Если разделить две молекулы воды, то образуется два атома кислорода и четыре атома водорода.

Диффузия в газах, жидкостях и твердых телах

Всем хорошо известно, что если в комнату внести какое-либо пахучее

вещество, например духи или нафталин, то запах вскоре будет чувствоваться во всей комнате. Распространение запахов происходит из-за того, что молекулы духов (или нафталина) движутся.

Возникает вопрос, почему же запах в комнате распространяется не мгновенно, а спустя некоторое время.

Дело в том, что движению молекул пахучего вещества в определенном направлении мешает движение молекул воздуха. Молекулы духов (или нафталина) на своем пути сталкиваются с молекулами газов, которые входят в состав воздуха. Они постоянно меняют направление движения и, беспорядочно перемещаясь, разлетаются по комнате.

Прделаем опыт, который можно объяснить только тем, что тела состоят из молекул, которые находятся в непрерывном движении.

Нальем в мензурку (или стакан) раствор медного купороса, имеющего темно-голубой цвет. Сверху осторожно добавим чистой воды. Вначале между водой и медным купоросом будет видна резкая граница, которая через несколько дней станет не такой резкой. Граница, отделяющая одну жидкость от другой, исчезнет через 2-3 недели. В со-

суде образуется однородная жидкость бледно-голубого цвета. Это значит, что жидкости перемешались.

Наблюдаемое явление объясняется тем, что молекулы воды и медного купороса, которые расположены возле границы раздела этих жидкостей, поменялись местами. Граница раздела стала расплывчатой. Молекулы медного купороса оказались в нижнем слое воды, а молекулы воды переместились в верхний слой медного купороса.

Если дать мензурке постоять 2-3 недели, то граница раздела будет еще более расплывчатой и постепенно совсем исчезнет. Вся вода окрасится в голубой цвет. Это происходит потому, что молекулы, двигаясь непрерывно и беспорядочно, распространяются по всему объему. Жидкость в сосуде становится однородной.

Явление, при котором происходит взаимное проникновение молекул одного вещества между молекулами другого, называют диффузией. В твердых телах также происходит диффузия, но только еще медленнее.

Например, очень гладко отшлифованные пластинки свинца и золота кладут одна на другую и ставят на них некоторый груз. (Пластинку золота, как более тяжелую, располагают внизу.) При комнатной температуре за 4-5 лет золото и свинец взаимно проникают друг в друга на расстояние около 1 мм. Во всех приведенных опытах мы наблюдаем взаимное проникновение молекул веществ, т. е. диффузию.

Процесс диффузии ускоряется с повышением температуры. Это происходит потому, что с повышением температуры увеличивается скорость движения молекул.

Явление диффузии играет большую роль в природе. Так, например, благодаря диффузии поддерживается однородный состав атмосферного воздуха вблизи поверхности Земли. Диффузия растворов различных солей в почве способствует нормальному питанию растений и т. д.

Взаимное притяжение и отталкивание молекул

Если все тела состоят из мельчайших частиц (молекул или атомов), почему же твердые тела и жидкости не распадаются на отдельные молекулы или атомы? Что заставляет их держаться вместе, ведь молекулы разделены между собой промежутками и находятся в непрерывном беспорядочном движении?

Дело в том, что между молекулами существует взаимное притяжение. Каждая молекула притягивает к себе все соседние молекулы и сама притягивается ими.

Когда мы разрываем нить, ломаем палку или отрываем кусочек бумаги, то преодолеваем силы притяжения между молекулами.

Заметить притяжение между двумя молекулами совершенно невозможно. Когда же притягиваются многие миллионы таких частиц, взаимное притяжение становится значительным. Поэтому трудно разорвать руками веревку или стальную проволоку.

Притяжение между молекулами в разных веществах неодинаково. Этим объясняется различная прочность тел. Например, стальная проволока прочнее медной. Это значит, что частицы стали притягиваются сильнее друг к другу, чем частицы меди.

Притяжение между молекулами становится заметным только тогда, когда они находятся очень близко друг к другу. На расстоянии, превышающем размеры самих молекул, притяжение ослабевает. Две капли воды сливаются в одну, если они соприкасаются. Два свинцовых цилиндра сцепляются вместе, если их вплотную прижать друг к другу ровными, только что срезанными поверхностями. При этом сцепление может быть настолько прочным, что цилиндры не удастся оторвать друг от друга даже при большой нагрузке. Однако осколки стекла нельзя срастить, даже плотно прижимая их. Из-за неровностей не удастся их сблизить на то расстояние, на котором частицы могут притянуться друг к другу. Но если размягчить стекло путем нагрева, то различные части можно сблизить и стекло в этом случае спаивается. Это значит, что частицы стекла оказались на таком расстоянии, когда действует притяжение между ними.

Соединение кусков металла при сварке или пайке, а также склеивание основано на притяжении молекул друг к другу.

Следовательно, между молекулами (атомами) существует взаимное притяжение, которое заметно только на расстояниях, сравнимых с размерами самих молекул (атомов).

Попытаемся выяснить, почему между молекулами имеются промежутки.

Если молекулы притягиваются друг к другу, то они должны как бы слипнуться. Этого не происходит, потому что между молекулами (атомами) в то же время существует отталкивание.

На расстояниях, сравнимых с размерами самих молекул (атомов), заметнее проявляется притяжение, а при дальнейшем сближении - отталкивание. Многие наблюдаемые явления подтверждают существование отталкивания между молекулами.

Так, например, сжатое тело распрямляется. Это происходит из-за того, что при сжатии молекулы оказываются на таком расстоянии друг от друга, когда начинает проявляться отталкивание.

Некоторые явления, происходящие в природе, можно объяснить притяжения между молекулами. По растяжению пружины можно судить о том, насколько оно велико. Оторвав пластинку, можно увидеть, что на ней

остается тонкий слой воды, т. е. пластина смочена водой. Значит, при отрывании пластины мы преодолевали притяжение между молекулами воды. Разрыв произошел не там, где соприкасаются молекулы воды с частями стекла, а там, где молекулы воды соприкасаются друг с другом.

Вода смачивает не только стекло, но и кожу, дерево и другие вещества. Во многих случаях вода может и не смачивать тела. Например, если опустить в воду кусочек воска или парафина, а затем вынуть, то он окажется сухим. Всем хорошо известно, что вода не смачивает и жирные поверхности тел. Все приведенные примеры можно легко объяснить. Если жидкость смачивает твердое тело, то это значит, что молекулы жидкости притягиваются друг к другу слабее, чем к молекулам тела. Когда наблюдается несмачиваемость, то это означает, что молекулы жидкости притягиваются сильнее друг к другу, чем к молекулам твердого тела.

В быту мы часто сталкиваемся с явлениями смачивания и несмачивания. Так, например, благодаря явлению смачивания мы можем писать, вытирать мокрые предметы и т. д.

Агрегатные состояния вещества

В природе вещества встречаются в трех агрегатных состояниях: в твердом, жидком и газообразном. Например, вода может находиться в твердом (лед), жидком (вода) и газообразном (водяной пар) состояниях. В хорошо знакомом вам градуснике ртуть - это жидкость. Над поверхностью ртути находятся ее пары, а при температуре -39 ртуть превращается в твердое тело. В различных состояниях вещества обладают разными свойствами. Большинство окружающих нас тел состоят из твердых веществ. Это дома, машины, инструменты и др. Форму твердого тела можно изменить, но для

этого необходимо приложить усилие. Например, чтобы согнуть гвоздь, нужно приложить довольно большое усилие.

В обычных условиях трудно сжать или растянуть твердое тело. Для придания твердым телам нужной формы и объема на заводах и фабриках их обрабатывают на специальных станках: токарных, строгальных, шлифовальных.

Твердое тело имеет собственную форму и объем. В отличие от твердых тел жидкости легко меняют свою форму.

Они принимают форму сосуда, в котором находятся.

Например, молоко, наполняющее бутылку, имеет форму бутылки. Налитое же в стакан, оно принимает форму стакана. Но, изменяя форму, жидкость сохраняет свой объем.

В обычных условиях только маленькие капельки жидкости имеют

свою форму - форму шара. Это, например, капли дождя или капли, на которые разбивается струя жидкости.

На свойстве жидкости легко изменять свою форму основано изготовление предметов из расплавленного стекла.

Жидкости легко меняют свою форму, но сохраняют объем.

Воздух, которым мы дышим, является газообразным веществом, или газом. Поскольку большинство газов бесцветны и прозрачны, то они невидимы. Присутствие воздуха можно почувствовать, стоя у открытого окна движущегося поезда. Его наличие в окружающем пространстве можно ощутить, если в комнате возникнет сквозняк, а также доказать с помощью простых опытов.

Если стакан перевернуть вверх дном и попытаться опустить его в воду, то вода в стакан не войдет, поскольку он заполнен воздухом. Теперь опустим в воду воронку, которая соединена резиновым шлангом со стеклянной трубкой. Воздух из воронки начнет выходить через эту трубочку.

Эти и многие другие примеры и опыты подтверждают, что в окружающем пространстве имеется воздух.

Газы в отличие от жидкостей легко изменяют свой объем. Когда мы сжимаем теннисный мячик, то тем самым меняем объем воздуха, наполняющего мяч. Газ, помещенный в закрытый сосуд, занимает весь его целиком. Нельзя газом заполнить половину бутылки так, как это можно сделать жидкостью. Газы не имеют собственной формы и постоянного объема. Они принимают форму сосуда и полностью заполняют предоставленный им объем. Различие в молекулярном строении твердых тел, жидкостей и газов.

Объяснить свойства веществ можно, если знать их молекулярное строение. Одно и то же вещество может находиться в различных состояниях.

Так, например, вода, замерзая, становится твердым телом (лед), а при кипении обращается в газообразное состояние (пар). Это три состояния одного и того же вещества (воды), т. е. жидкое, твердое и газообразное. А если все три состояния воды - это состояния одного и того же вещества, значит, и молекулы его не отличаются друг от друга. Отсюда можно сделать вывод, что различные свойства вещества во всех состояниях определяются тем, что его молекулы расположены иначе и движутся по-разному. Если газ сжимается, и объем его уменьшается, следовательно, в газах расстояние между молекулами намного больше размеров самих молекул. Поскольку в среднем расстояния между молекулами в десятки раз больше размера молекул, то они слабо притягиваются друг к другу. Молекулы газа, двигаясь во всех направлениях, почти

не притягиваются друг к другу и заполняют весь сосуд. Газы не имеют собственной формы и постоянного объема.

Молекулы жидкости расположены близко друг к другу. Расстояния между каждыми двумя молекулами меньше размеров молекул, поэтому притяжение между ними становится значительным.

Молекулы жидкости не расходятся на большие расстояния, и жидкость в обычных условиях сохраняет свой объем, но не сохраняет форму. Поскольку притяжение между молекулами жидкости не так велико, то они могут скачками менять свое положение. Жидкость не сохраняет свою форму и принимает форму сосуда. Они текучи, их легко перелить из одного сосуда в другой.

Жидкость трудно сжимается, так как при этом молекулы сближаются на расстояние, когда заметно проявляется отталкивание.

В твердых телах притяжение между молекулами (атомами) еще больше, чем у жидкостей. Поэтому в обычных условиях твердые тела сохраняют свою форму и объем.

В твердых телах молекулы (атомы) расположены в определенном порядке. Это лед, соль, металлы и др. Такие тела называются кристаллами. Молекулы или атомы твердых тел колеблются около определенной точки и не могут далеко переместиться от нее. Твердое тело, поэтому сохраняет не только объем, но и форму.

2. Вопрос

Валентность химических элементов

Считается, что валентность химических элементов определяется группой (колонкой) Периодической таблицы. Действительно, теоретически, это самая распространенная валентность для элемента, но на практике поведение химических элементов значительно сложнее. Причина множественности значений валентности заключается в том, что существуют различные способы (или варианты) заполнения, при которых электронные оболочки стабилизируются. Поэтому, предлагаю Вашему вниманию таблицу валентностей химических элементов.

Числовое значение положительной валентности элемента равно числу отданных атомом электронов, а отрицательной валентности - числу электронов, которые атом должен присоединить для завершения внешнего энергетического уровня.

В скобках обозначены более редкие валентности. Химические элементы с единственной валентностью - одну и имеют.

Таблица валентностей химических элементов

Порядковый номер химического элемента, он же: атомный номер, он же: зарядовое число атомного ядра, он же: атомное число	Русское/ Английское наименование	Химический символ	Валентность
1	Водород / Hydrogen	H	(-1),+1
2	Гелий / Helium	He	0
3	Литий / Lithium	Li	+1
4	Бериллий / Beryllium	Be	+2
5	Бор / Boron	B	-3,+3
6	Углерод / Carbon	C	(+2), +4
7	Азот / Nitrogen	N	-3,-2,-1,(+1), +2, +3, +4, +5
8	Кислород / Oxygen	O	-2
9	Фтор / Fluorine	F	-1,(+1)
10	Неон / Neon	Ne	0
11	Натрий / Sodium	Na	+1
12	Магний / Magnesium	Mg	+2
13	Алюминий / Aluminium	Al	+3
14	Кремний / Silicon	Si	-4, (+2), +4
15	Фосфор / Phosphorus	P	-3, +1, +3, +5
16	Сера / Sulfur	S	-2, +2, +4, +6
17	Хлор / Chlorine	Cl	-1, +1, (+2), +3, (+4), +5, +7
18	Аргон / Argon	Ar	0
19	Калий / Potassium	K	+ 1
20	Кальций / Calcium	Ca	+2
21	Скандий / Scandium	Sc	+3
22	Титан / Titanium	Ti	+2, +3, +4
23	Ванадий / Vanadium	V	+2, +3, +4, +5
24	Хром / Chromium	Cr	+2, +3, +6
25	Марганец / Manganese	Mn	+2, (+3), +4, (+6), +7
26	Железо / Iron	Fe	+2, +3, (+4), (+6)
27	Кобальт / Cobalt	Co	+2, +3, (+4)
28	Никель / Nickel	Ni	(+1), +2, (+3), (+4)
29	Медь / Copper	Cu	+1, +2, (+3)

30	Цинк / Zinc	Zn	+2
31	Галлий / Gallium	Ga	(+2), +3
32	Германий / Germanium	Ge	-4, +2, +4
33	Мышьяк / Arsenic	As	-3, (+2), +3, +5
34	Селен / Selenium	Se	-2, (+2), +4, +6
35	Бром / Bromine	Br	-1, +1, (+3), (+4), +5
36	Криптон / Krypton	Kr	0
37	Рубидий / Rubidium	Rb	+1
38	Стронций / Strontium	Sr	+2
39	Иттрий / Yttrium	Y	+3
40	Цирконий / Zirconium	Zr	(+2),(+3), +4
41	Ниобий / Niobium	Nb	(+2), +3, (+4), +5
42	Молибден / Molybdenum	Mo	(+2), +3, (+4), (+5), +6
43	Технеций / Technetium	Tc	+6
44	Рутений / Ruthenium	Ru	(+2), +3, +4, (+6), (+7), +8
45	Родий / Rhodium	Rh	(+2), (+3), +4, (+6)
46	Палладий / Palladium	Pd	+2, +4, (+6)
47	Серебро / Silver	Ag	+1, (+2), (+3)
48	Кадмий / Cadmium	Cd	(+1), +2
49	Индий / Indium	In	(+1), (+2), +3
50	Олово / Tin	Sn	+2, +4
51	Сурьма / Antimony	Sb	-3, +3, (+4), +5
52	Теллур / Tellurium	Te	-2, (+2), +4, +6
53	Иод / Iodine	I	-1,+1,(+3), (+4), +5, +7
54	Ксенон / Xenon	Xe	0
55	Цезий / Cesium	Cs	+1
56	Барий / Barium	Ba	+2
57	Лантан / Lanthanum	La	+3
58	Церий / Cerium	Ce	+3, +4
59	Празеодим / Praseodymium	Pr	+3
60	Неодим / Neodymium	Nd	+3, +4
61	Прометий / Promethium	Pm	+3
62	Самарий / Samarium	Sm	(+2), +3
63	Европий / Europium	Eu	(+2),+3
64	Гадолиний / Gadolinium	Gd	+3
65	Тербий / Terbium	Tb	+3, +4
66	Диспрозий / Dysprosium	Dy	+3

67	Гольмий / Holmium	Ho	+3
68	Эрбий / Erbium	Er	+3
69	Тулий / Thulium	Tm	(+2), +3
70	Иттербий / Ytterbium	Yb	(+2), +3
71	Лютеций / Lutetium	Lu	+3
72	Гафний / Hafnium	Hf	+4
73	Тантал / Tantalum	Ta	(+3), (+4), +5
74	Вольфрам / Tungsten	W	(+2), (+3), (+4), (+5), +6
75	Рений / Rhenium	Re	(-1), (+1), +2, (+3), +4, (+5), +7
76	Осмий / Osmium	Os	(+2), +3, +4, +6, +8
77	Иридий / Iridium	Ir	(+1), (+2), +3, +4, +6
78	Платина / Platinum	Pt	(+1), +2, (+3), +4, +6
79	Золото / Gold	Au	+1, (+2), +3
80	Ртуть / Mercury	Hg	+1, +2
81	Талий / Thallium	Tl	+1, (+2), +3
82	Свинец / Lead	Pb	+2, +4
83	Висмут / Bismuth	Bi	(-3), (+2), +3, (+4), (+5)
84	Полоний / Polonium	Po	(-2), +2, +4, (+6)
85	Астат / Astatine	At	нет данных
86	Радон / Radon	Rn	0
87	Франций / Francium	Fr	нет данных
88	Радий / Radium	Ra	+2
89	Актиний / Actinium	Ac	+3
90	Торий / Thorium	Th	+4
91	Проактиний / Protactinium	Pa	+5
92	Уран / Uranium	U	(+2), +3, +4, (+5), +6

3. Вопрос

Химические формулы

Химическая формула — условное обозначение химического состава и структуры соединений с помощью символов химических элементов, числовых и вспомогательных знаков (скобок, тире и т. п.). Химические формулы являются составной частью языка химии, на их основе составляются схемы и уравнения химических реакций, а также химическая классификация и номенклатура веществ. Химическая формула может обозначать или отражать:

-1 молекулу или 1 моль вещества;

-качественный состав (из каких химических элементов состоит вещество); -количественный состав (сколько атомов каждого элемента

содержит реальная или

условная молекула вещества). Примеры:

Формула HNO_3 обозначает:

-азотную кислоту;

-1 молекулу азотной кислоты или 1 моль азотной кислоты;

-качественный состав: молекула азотной кислоты состоит из водорода, азота и кислорода;

-количественный состав: в состав молекулы азотной кислоты входят один атом элемента водорода, один атом элемента азота, три атома элемента кислорода.

Виды:

В настоящее время различают следующие виды химических формул:

Простейшая формула

Может быть получена опытным путем через определение соотношения химических элементов в веществе с применением значений атомной массы элементов. Так, простейшая формула воды будет H_2O , а простейшая формула бензола CH (в отличие от C_6H_6 — истинной). Атомы в формулах обозначаются знаками химических элементов, а относительное их количество — числами в формате нижних индексов.

Эмпирическая формула

Разные авторы могут использовать этот термин для обозначения простейшей, истинной или рациональной формулы.

Истинная формула

Может быть получена, если известна молекулярная масса вещества. Истинная формула воды H_2O , что совпадает с простейшей. Истинная формула бензола C_6H_6 , что отличается от простейшей. Истинные формулы также называют брутто-формулами. Они отражают состав, но не структуру молекул вещества. Истинная формула показывает точное количество атомов каждого элемента в одной молекуле. Этому количеству отвечает индекс — маленькая цифра после символа соответствующего элемента. Если индекс равен 1, то есть в молекуле присутствует только один атом данного элемента, то такой индекс не указывают.

Рациональная формула. В рациональных формулах выделяются группы атомов, характерные для классов химических соединений. Например, для спиртов выделяется группа $-\text{OH}$. При записи рациональной формулы такие группы атомов заключаются в круглые скобки (OH) .

Количество повторяющихся групп обозначаются числами в формате нижних индексов, которые ставятся сразу за закрывающей скобкой. Квадратные скобки применяются для отражения структуры комплексных соединений. Например, $K_4[Co(CN)_6]$ — гексацианокобальтат калия. Рациональные формулы часто встречаются в полуразвернутом виде, когда часть одинаковых атомов показывается по отдельности для лучшего отражения строения молекулы вещества.

Структурная формула. В графическом виде показывает взаимное расположение атомов в молекуле. Химические связи между атомами обозначаются линиями. Различают двумерные (2D) и трёхмерные (3D) формулы.

Двумерные представляют собой отражение структуры вещества на плоскости. Трёхмерные позволяют наиболее близко к теоретическим моделям строения вещества представлять его состав, взаимное расположение, связи и расстояния между атомами.

Примеры:

Этанол

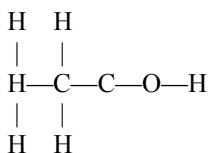
Простейшая формула C_2H_6O

Истинная, эмпирическая, или брутто-формула: C_2H_6O

Рациональная формула: C_2H_5OH

Рациональная формула в полуразвернутом виде: CH_3CH_2OH

Структурная формула (2D):



Контрольные вопросы:

- 1) Сущность атомно-молекулярного учения;
- 2) Дать основное понятие молекул;
- 3) Дать основное понятие атому;
- 4) Дать основное понятие относительной массе;
- 5) Как найти относительную молекулярную массу;
- 6) Как определить количество вещества (Моль)?
- 7) Как составить формулу сложного вещества;
- 8) Назовите элементы с переменной валентностью;
- 9) Как определить валентность элемента на основании его положения в таблице Д. И. Менделеева.

Тема 2. Основные понятия и законы

Вопросы:

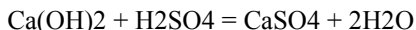
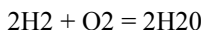
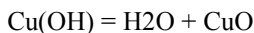
1. Закон постоянства состава вещества
2. Закон кратных отношений
3. Закон объемных отношений
4. Закон сохранения массы вещества
5. Закон Авогадро

1. Вопрос

Закон постоянства состава вещества

Закон постоянства состава был открыт французским химиком Прустом: всякое чистое вещество (химическое соединение), каким бы путем оно ни было получено, имеет строго определенный и постоянный состав (качественный и количественный).

Например, вода может быть получена в результате следующих химических реакций:



Ясно, что молекула полученной различными способами воды всегда состоит из двух атомов водорода и одного атома кислорода. Этот закон строго выполняется только для веществ молекулярного строения.

Пример:

$\text{Ar}(\text{Fe}) = 56$ $\text{Ar}(\text{S}) = 32$ $\text{Ar}(\text{Fe}) : \text{Ar}(\text{S}) = 56 : 32 = 7 : 4$ Чтобы получить сульфид железа надо смешать железо и серу в массовых соотношениях 7:4. Если железа взять 10 г, а серы 4 г, химическая реакция произойдет, но 3 г железа в реакцию не вступят.

2. Вопрос

Закон кратных отношений

Закон кратных отношений — Если один и тот же элемент образует несколько соединений с другим элементом, то на одну и ту же массовую часть первого элемента будут приходиться такие массовые

части второго, которые относятся друг к другу как небольшие целые числа. Закон кратных отношений открыт в 1803 Дж. Дальтоном.

1) Состав оксидов азота (в процентах по массе) выражается следующими числами:

Закись азота N_2O Окись азота NO Азотистый ангидрид N_2O_3
 Двоокись азота NO_2 Азотный ангидрид N_2O_5

N	63.746.7	36.8	30.4	25.9
O	36.3	53.3	63.2	69.6
Частное O/N	0.57	1.14	1.71	2.28

Разделив числа нижней строки на 0,57, видим, что они относятся как 1:2:3:4:5.

3. Вопрос

Закон объемных отношений

Закон объемных отношений, один из законов, которому подчиняются идеальные газы. Установлен Жозефом Луи Гей-Люссаком в 1808 г.

Закон объемных отношений гласит, что при постоянном давлении и температуре объемы газов, вступающих в химическую реакцию, находятся в простых отношениях друг к другу и к объемам газообразных продуктов реакции, то есть отношение объемов, в которых газы участвуют в реакции, соответствует отношению небольших целых чисел.

Измеряя при одинаковых условиях объемы водорода, хлора и хлористого водорода, Гей-Люссак нашел, что один объем водорода и один объем хлора, соединяясь, дают два объема хлористого водорода, то есть отношение объемов равно 1:1:2. Аналогичная картина имеет место и при других реакциях с участием газов: 2 объема водорода соединяются с 1 объемом водорода, давая 2 объема водяного пара.

Закон объемных отношений сыграл важную роль в создании атомно-молекулярной теории. Для объяснения наблюдавшихся Гей-Люссаком закономерностей соединения газов оказалось необходимым предположить, что любые газы, (в том числе и простые), состоят не из атомов, а из молекул; и в равных объемах различных газов при одинаковых температуре и давлении содержится одинаковое число молекул. Последнее утверждение послужило толчком для открытия в 1811 г Авогадро закона.

4. Вопрос

Закон сохранения массы вещества

Знаменитый английский химик Р. Бойль, прокаливая в открытой реторте различные металлы и взвешивая их до и после нагревания, обнаружил, что масса металлов становится больше. Основываясь на этих опытах, он не учитывал роль воздуха и сделал неправильный вывод, что масса веществ в результате химических реакций изменяется. Р. Бойль утверждал, что существует какая-то "огненная материя", которая в случае нагревания металла соединяется с металлом, увеличивая массу.

М. В. Ломоносов в отличие от Р. Бойля прокаливал металлы не на открытом воздухе, а в запаянных ретортах и взвешивал их до и после прокаливания. Он доказал, что масса веществ до и после реакции остается без изменения и что при прокаливании к металлу присоединяется какая-то часть воздуха.

(Кислород в то время не был еще открыт.) Результаты этих опытов он сформулировал в виде закона: "Все перемены, в натуре случающиеся, такого суть состояния, что сколько чего у одного тела отнимается столько присовокупится к другому". В настоящее время этот закон формулируется так:

Масса веществ, вступивших в химическую реакцию, равна массе образовавшихся веществ.

Значительно позже (1789) закон сохранения массы был независимо от М. В. Ломоносова установлен французским химиком А. Лавуазье.

Подтвердить правильность закона сохранения массы веществ можно и на простом опыте. В колбу помещают немного красного фосфора, закрывают пробкой и взвешивают на весах. Затем колбу с фосфором осторожно нагревают. О том, что произошла химическая реакция, судят по появлению в колбе белого дыма, состоящего из частиц оксида фосфора. При вторичном взвешивании убеждаются, что в результате реакции масса веществ не изменилась.

С точки зрения атомно-молекулярного учения закон сохранения массы объясняется так: в результате химических реакций атомы не исчезают и не возникают, а происходит их перегруппировка. Так как число атомов до реакции и после остается неизменным, то их общая масса также не изменяется.

Значение закона сохранения массы веществ

1. Открытие закона сохранения массы веществ способствовало дальнейшему развитию химии как науки.

2. На основании закона сохранения массы веществ производят практические важные расчеты. Например, можно вычислить сколько потребуется химических веществ, чтобы получить сульфид железа (II) массой 44 кг, если железо и сера вступают в реакцию в массовых отношениях 7:4. Согласно закону сохранения массы веществ при взаимодействии железа массой 7 кг и серы массой 4 кг образуется сульфид железа (II) массой 11 кг. А так как необходимо получить сульфид железа (II) массой 44 кг, т. е. 4 раза больше, то и исходных веществ также потребуется в 4 раза больше: 28 кг железа ($7 \cdot 4$) и 16 кг серы ($4 \cdot 4$).

3. На основе закона сохранения массы веществ составляют уравнения химических реакций.

5. Вопрос

Закон Авогадро

Амадео Авогадро в 1811 г. выдвинул гипотезу, которая в дальнейшем была подтверждена опытными данными и потому стала называться законом Авогадро:

Одинаковые объемы различных газов при одинаковых условиях (температуре и давлении) содержат одинаковое число молекул.

При нормальных условиях 1 моль любого газа занимает объем, равный 22,4 л. Этот объем называется молярным объемом газа.

Контрольные вопросы:

- 1 Дайте понятие закону постоянства состава вещества.
- 2 Дайте понятие закону сохранения массы.
- 3 Дайте основное понятие закону Авогадро.
- 4 Дайте основные понятия закону кратных отношений.
- 5 Дайте основное понятие закону объемных отношений.

Тема 3. Периодический закон

Вопросы:

1. История открытия периодического закона химических элементов
2. Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева

1. Вопрос

История открытия периодического закона химических элементов

1. Первые попытки систематизации элементов

Поиски основы естественной классификации и систематизации химических элементов начались задолго до открытия Периодического закона. Трудности, с которыми сталкивались естествоиспытатели, которые первыми работали в этой области, были вызваны недостаточностью экспериментальных данных: в начале XIX века число известных химических элементов было мало, а принятые значения атомных масс многих элементов неверны.

1.1 Триады Дёберейнера и первые системы элементов

В 1829 году немецкий химик Иоганн Вольфганг Дёберейнер предпринял первую значимую попытку систематизации элементов [2]. Он заметил, что некоторые сходные по своим свойствам элементы можно объединить по три в группы, которые он назвал триадами.

Сущность предложенного закона триад Дёберейнера состояла в том, что атомная масса среднего элемента триады была близка к полу сумме (среднему арифметическому) атомных масс двух крайних элементов триады. Несмотря на то, что триады Дёберейнера в какой-то мере являются прообразами менделеевских групп, эти представления в целом ещё слишком несовершенны. Отсутствие магния в едином семействе кальция, стронция и бария или кислорода в семействе серы, селена и теллура является результатом искусственного ограничения совокупностей сходных элементов лишь тройственными союзами. Очень показательна в этом смысле неудача Дёберейнера выделить триаду из четырех близких по своим свойствам элементов: P, As, Sb, Bi. Дёберейнер отчетливо видел глубокие аналогии в химических свойствах фосфора и мышьяка, сурьмы и висмута, но, заранее ограничив себя поисками триад, он не смог найти верного решения. Спустя полвека Лотар Майер скажет, что если бы Дёберейнер хоть ненадолго отвлекся от своих триад, то он сразу же увидел бы сходство всех этих четырех элементов одновременно.

Хотя разбить все известные элементы на триады Дёберейнеру, естественно, не удалось, закон триад явно указывал на наличие взаимосвязи междуатомной массой и свойствами элементов и их соединений. Все дальнейшие попытки систематизации основывались на размещении элементов в соответствии с их атомными массами.

Идеи Дёберейнера были развиты другим немецким химиком Леопольдом Гмелиным, который показал, что взаимосвязь между свойствами элементов и их атомными массами значительно сложнее,

нежели триады. В 1843 году Гмелин опубликовал таблицу, в которой химически сходные элементы были расставлены по группам в порядке возрастания соединительных (эквивалентных) весов. Элементы составляли триады, а также тетрады и пентады (группы из четырёх и пяти элементов), причём электроотрицательность элементов в таблице плавно изменялась сверху вниз.

В 1850-х годах Макс фон Петтенкофер и Жан Дюма предложили «дифференциальные системы», направленные на выявление общих закономерностей в изменении атомного веса элементов, которые детально разработали немецкие химики Адольф Штреккер и Густав Чермак.

В начале 60-х годов XIX века появилось сразу несколько работ, которые непосредственно предшествовали Периодическому закону.

Спираль де Шанкуртуа

Александр де Шанкуртуа располагал все известные в то время химические элементы в единой последовательности возрастания их атомных масс и полученный ряд наносил на поверхность цилиндра по линии, исходящей из его основания под углом 45° к плоскости основания (т. н. земная спираль). При разворачивании поверхности цилиндра оказывалось, что на вертикальных линиях, параллельных оси цилиндра, находились химические элементы со сходными свойствами. Так, на одну вертикаль попадали литий, натрий, калий; бериллий, магний, кальций; кислород, сера, селен, теллур и т. д. Недостатком спирали де Шанкуртуа было то обстоятельство, что на одной линии с близкими по своей химической природе элементами оказывались при этом и элементы совсем иного химического поведения. В группу щелочных металлов попадал марганец, в группу кислорода и серы – ничего общего с ними не имеющий титан.

Октавы Ньюлендса

Вскоре после спирали де Шанкуртуа английский учёный Джон Ньюлендс сделал попытку сопоставить химические свойства элементов с их атомными массами [4]. Расположив элементы в порядке возрастания их атомных масс, Ньюлендс заметил, что сходство в свойствах проявляется между каждым восьмым элементом. Найденную закономерность Ньюлендс назвал законом октав по аналогии с семью интервалами музыкальной гаммы. В своей таблице он располагал химические элементы в вертикальные группы по семь элементов в каждой и

при этом обнаружил, что (при небольшом изменении порядка некоторых элементов) сходные по химическим свойствам элементы оказываются на одной горизонтальной линии.

Джон Ньюлендс, безусловно, первым дал ряд элементов, расположенных в порядке возрастания атомных масс, присвоил химическим элементам соответствующий порядковый номер и заметил систематическое соотношение между этим порядком и физико-химическими свойствами элементов. Он писал, что в такой последовательности повторяются свойства элементов, эквивалентные веса (массы) которых отличаются на 7 единиц, или на значение, кратное 7, т. е. как будто бы восьмой по порядку элемент повторяет свойства первого, как в музыке восьмая нота повторяет первую. Ньюлендс пытался придать этой зависимости, действительно имеющей место для лёгких элементов, всеобщий характер. В его таблице в горизонтальных рядах располагались сходные элементы, однако в том же ряду часто оказывались и элементы совершенно отличные по свойствам. Кроме того, в некоторых ячейках Ньюлендс вынужден был разместить по два элемента; наконец, таблица не содержала свободных мест; в итоге закон октав был принят чрезвычайно скептически.

Таблицы Одлинга и Мейера

В 1864 году Уильям Одлинг опубликовал таблицу, в которой элементы были размещены согласно их атомным весам и сходству химических свойств, не сопроводив её, однако, какими-либо комментариями.

В том же 1864 году появилась первая таблица немецкого химика Лотара Мейера; в неё были включены 28 элементов, размещённые в шесть столбцов согласно их валентностям[5]. Мейер намеренно ограничил число элементов в таблице, чтобы подчеркнуть закономерное (аналогичное триадам Дёберейнера) изменение атомной массы в рядах сходных элементов.

В 1870 году вышла работа Мейера, содержащая новую таблицу под названием «Природа элементов как функция их атомного веса», состоявшая из девяти вертикальных столбцов. Сходные элементы располагались в горизонтальных рядах таблицы; некоторые ячейки Мейер оставил незаполненными. Таблица сопровождалась графиком зависимости атомного объёма элемента от атомного веса, имеющий характерный пилообразный вид, прекрасно иллюстрирующий термин «периодичность», уже предложенный к тому времени Менделеевым.

Открытие Периодического закона

Первый вариант Периодической таблицы элементов был опубликован Дмитрием Ивановичем Менделеевым в 1869 году - задолго до того, как было изучено строение атома. В это время Менделеев преподавал химию в Петербургском университете. Готовясь к лекциям, собирая материал для своего учебника "Основы химии", Д. И. Менделеев раздумывал над тем, как систематизировать материал таким образом, чтобы сведения о химических свойствах элементов не выглядели набором разрозненных фактов.

Ориентиром в этой работе Д. И. Менделееву послужили атомные массы (атомные веса) элементов. После Всемирного конгресса химиков в 1860 году, в работе которого участвовал и Д. И. Менделеев, проблема правильного определения атомных весов была постоянно в центре внимания многих ведущих химиков мира, в том числе и Д. И. Менделеева.

Располагая элементы в порядке возрастания их атомных весов, Д. И. Менделеев обнаружил фундаментальный закон природы, который теперь известен как Периодический закон:

Свойства элементов периодически изменяются в соответствии с их атомным весом.

Приведенная формулировка несколько не противоречит современной, в которой понятие "атомный вес" заменено понятием "заряд ядра". Сегодня мы знаем, что атомная масса сосредоточена в основном в ядре атома. Ядро состоит из протонов и нейтронов. С увеличением числа протонов, определяющих заряд ядра, растет и число нейтронов в ядрах, а значит и масса атомов элементов.

До Менделеева было предпринято несколько попыток систематизировать элементы по разным признакам. В основном объединялись сходные по своим химическим свойствам элементы. Например: Li, Na, K. Или: Cl, Br, I. Эти и некоторые другие элементы объединялись в так называемые "триады". Таблица из пяти таких "триад" была опубликована Доберейнером еще в 1829 году, но она включала лишь небольшую часть из известных к тому времени элементов.

В 1864 году англичанин Дж. Ньюлендс заметил, что если располагать элементы в порядке возрастания их атомного веса, то примерно каждый восьмой элемент является своего рода повторением первого - подобно тому, как нота "до" (как и любая другая нота) повторяется в музыкальных октавах через каждые 7 нот (закон октав). Ниже показан вариант таблицы Ньюлендса, относящийся к 1865 году. Элементы, имеющие одинаковый атомный вес (по данным того вре-

мени) помещались под одним номером. Можно видеть, с какими трудностями столкнулся Ньюлендс - наметившиеся закономерности быстро разрушались, поскольку в его системе не была учтена возможность существования еще не открытых элементов.

Доклад Ньюлендса «Закон октав и причины химических соотношений среди атомных весов» обсуждался на заседании Лондонского химического общества 1 марта 1866 года, а краткий отчет о нем публиковался в журнале «Chemical News». Ньюлендс был близок к открытию Периодического закона, однако сама идея последовательной нумерации только известных к тому времени элементов не просто "ломала" плавное изменение их химических свойств - эта идея исключала возможность существования еще не открытых элементов, для которых в системе Ньюлендса просто не было места. Принципиальная новизна Периодического закона, открытого и сформулированного Д. И. Менделеевым спустя ровно три года, заключалась в следующем:

1. Устанавливалась связь между **НЕСХОДНЫМИ** по своим свойствам элементами. Эта связь заключается в том, что свойства элементов плавно и примерно одинаково изменяются с возрастанием их атомного веса, а затем эти изменения **ПЕРИОДИЧЕСКИ ПОВТОРЯЮТСЯ**.

2. В тех случаях, когда создавалось впечатление, что в последовательности изменения свойств элементов не хватает какого-нибудь звена, в Периодической таблице предусматривались **ПРОБЕЛЫ**, которые надо было заполнить еще не открытыми элементами. Мало того, Периодический закон позволял предсказывать свойства этих элементов.

Первый вариант Периодической таблицы, опубликованный Менделеевым в 1869 году, выглядит непривычно для современного читателя.

Пока не проставлены атомные номера, будущие группы элементов расположены горизонтально (а будущие периоды - вертикально), еще не открыты инертные газы, встречаются незнакомые символы элементов, многие атомные массы заметно отличаются от современных. Однако нам важно видеть, что уже в первый вариант Периодической таблицы Д. И. Менделеев включал больше элементов, чем их было открыто на тот момент! Он оставил свободными 4 клеточки своей таблицы для еще неизвестных элементов и даже смог правильно оценить их атомный вес. Атомные единицы массы (а.е.м.) тогда еще не были приняты и атомные веса элементов измеряли в "паях", близких по значению к массе атома водорода.

Во всех предыдущих попытках определить взаимосвязь между элементами другие исследователи стремились создать законченную

картину, в которой не было места еще не открытым элементам. Наоборот, Д. И. Менделеев считал важнейшей частью своей Периодической таблицы те ее клеточки, которые оставались пока пустыми. Это давало возможность предсказать существование еще неизвестных элементов.

Достоинно восхищения, что свое открытие Д. И. Менделеев сделал в то время, когда атомные веса многих элементов были определены весьма приблизительно, а самих элементов было известно всего 63 - то есть чуть больше половины известных нам сегодня.

Глубокое знание химических свойств различных элементов позволило Менделееву не только указать на еще не открытые элементы, но и предсказать их свойства! Посмотрите, как точно предсказал Д. И. Менделеев свойства элемента, названного им "эка-силицием". Спустя 16 лет предсказание Д. И. Менделеева блестяще подтвердилось.

Точно так же при жизни Д. И. Менделеева блестяще подтвердились свойства "эка-алюминия" (элемент галлий Ga) и "эка-бора" (элемент скандий Sc).

После этого ученым всего мира стало ясно, что Периодическая таблица Д. И. Менделеева не просто систематизирует элементы, а является графическим выражением фундаментального закона природы - Периодического закона.

Этот закон обладает предсказательной силой. Он позволил вести целенаправленный поиск новых, еще не открытых элементов. Атомные веса многих элементов, определенные до этого недостаточно точно, подверглись проверке и уточнению именно потому, что их ошибочные значения вступали в противоречие с Периодическим законом.

С момента появления Периодического закона химия перестала быть описательной наукой. Как образно заметил известный русский химик Н. Д. Зелинский, Периодический закон явился "открытием взаимной связи всех атомов в мироздании".

Дальнейшие открытия в химии и физике многократно подтвердили фундаментальный смысл Периодического закона. Были открыты инертные газы, которые великолепно вписались в Периодическую систему - особенно наглядно это показывает длинная форма таблицы. Порядковый номер элемента оказался равным заряду ядра атома этого элемента. Многие неизвестные ранее элементы были открыты благодаря целенаправленному поиску именно тех свойств, которые предсказывались по Периодической таблице.

2. Вопрос

Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева

На основе Периодического закона Д.И. Менделеев создал Периодическую систему химических элементов, которая состояла из 7 периодов и 8 групп (короткопериодный вариант таблицы). В настоящее время чаще используется длиннопериодный вариант Периодической системы (7 периодов, 8 групп, отдельно показаны элементы - лантаноиды и актиноиды). Периоды - это горизонтальные ряды таблицы, они подразделяются на малые и большие. В малых периодах находится 2 элемента (1-й период) или 8 элементов (2-й, 3-й периоды), в больших периодах - 18 элементов (4-й, 5-й периоды) или 32 элемента (6-й, 7-й период). Каждый период начинается с типичного металла, а заканчивается неметаллом (галогеном) и благородным газом.

Группы - это вертикальные последовательности элементов, они нумеруются римской цифрой от I до VIII и русскими буквами А и Б. Короткопериодный вариант Периодической системы включал подгруппы элементов (главную и побочную).

Подгруппа - это совокупность элементов, являющихся безусловными химическими аналогами; часто элементы подгруппы обладают высшей степенью окисления, отвечающей номеру группы.

В А-группах химические свойства элементов могут меняться в широком диапазоне от неметаллических к металлическим (например, в главной подгруппе V группы азот - неметалл, а висмут - металл). В Периодической системе типичные металлы расположены в IA группе (Li- Fr), IIA (Mg-Ra) и IIIA (In, Tl). Неметаллы расположены в группах VIIA (F- Al), VIA (O-Te), VA (N-As), IVA (C, Si) и IIIA (B). Некоторые элементы А- групп (бериллий Be, алюминий Al, германий Ge, сурьма Sb, полоний Po и другие), а также многие элементы Б-групп проявляют и металлические, и неметаллические свойства (явление амфотерности).

Для некоторых групп применяют групповые названия: IA (Li-Fr) - щелочные металлы, IIA (Ca-Ra) - щелочноземельные металлы, VIA (O-Po) - халькогены, VIIA (F-At) - галогены, VIIIA (He-Rn) - благородные газы. Форма Периодической системы, которую предложил Д.И. Менделеев, называлась короткопериодной или классической. В настоящее время больше используется другая форма Периодической системы - длиннопериодная. Периодический закон Д.И. Менделеева и Периодическая система химических элементов стали основой современной химии. Относительные атомные массы приведены по Международной таблице 1983 года. Для элементов 104- 108 в квадратных

скобках приведены массовые числа наиболее долгоживущих изотопов. Названия и символы элементов, приведенные в круглых скобках, не являются общепринятыми.

Контрольные вопросы:

- 1 Дайте формулировку периодического закона химических элементов
- 2 В каком году был открыт закон
- 3 Как изменяются свойства металлов сверху вниз?
- 4 Сколько групп в таблице?
- 5 Что называется периодом?
- 6 Что называется группой?
- 7 Что называется периодом?
- 8 Сколько в таблице периодов?
- 9 Как периоды делятся?
- 10 Как делятся группы?

Тема 4. Строение атома

Вопросы:

1. Введение
2. Атом и его строение

1. Вопрос

Введение

Историю возникновения самых общих представлений об атоме обычно ведут со времен греческого философа Демокрита (ок. 460 - ок. 370 до н. э.), много размышлявшего о наименьших частицах, на которые можно было бы поделить любое вещество. Группу греческих философов, придерживавшихся того взгляда, что существуют подобные крошечные неделимые частицы, называли атомистами. Греческий философ Эпикур (ок. 342-270 до н.э.) принял атомную теорию, и в первом веке до н.э. один из его последователей, римский поэт и философ Лукреций Кар, изложил учение Эпикура в поэме "О природе вещей", благодаря которой оно и сохранилось для следующих поколений. Аристотель (384-322 до н.э.), один из крупнейших ученых древности, атомистическую теорию не принимал, и его взгляды на философию и науку преобладали впоследствии в средневековом мышлении. Атомистической теории как бы не существовало до самого конца эпохи Возрождения, когда на смену чисто умозрительным фи-

лософским рассуждениям пришел эксперимент. В эпоху Возрождения начались систематические исследования в областях, именуемых ныне химией и физикой, принесшие с собой новые догадки о природе "неделимых частиц". Р. Бойль (1627-1691) и И. Ньютон (1643-1727) исходили в своих рассуждениях из представления о существовании неделимых частиц вещества. Однако ни Бойлю, ни Ньютону не потребовалось детальной атомистической теории для объяснения интересовавших их явлений, и результаты проведенных ими экспериментов не сказали ничего нового о свойствах "атомов".

2. Вопрос **Атом и его строение**

При химических реакциях ядра атомов остаются без изменений, изменяется лишь строение электронных оболочек вследствие перераспределения электронов между атомами. Способностью атомов отдавать или присоединять электроны определяются его химические свойства. Электрон имеет двойственную (корпускулярно-волновую) природу. Благодаря волновым свойствам электроны в атоме могут иметь только строго определенные значения энергии, которые зависят от расстояния до ядра. Электроны, обладающие близкими значениями энергии образуют энергетический уровень. Он содержит строго определенное число электронов - максимально $2n^2$. Энергетические уровни подразделяются на s-, p-, d- и f-подуровни; их число равно номеру уровня. Состояние каждого электрона в атоме обычно описывают с помощью четырех квантовых чисел: главного (n), орбитального (l), магнитного (m) и спинового (s). Первые три характеризуют движение электрона в пространстве, а четвертое - вокруг собственной оси. Главное квантовое число (n). Определяет энергетический уровень электрона, удаленность уровня от ядра, размер электронного облака. Принимает целые значения ($n = 1, 2, 3 \dots$) и соответствует номеру периода. Из периодической системы для любого элемента по номеру периода можно определить число энергетических уровней атома и какой энергетический уровень является внешним.

Пример.

Элемент кадмий Cd расположен в пятом периоде, значит $n = 5$. В его атоме электроны распределены по пяти энергетическим уровням ($n=1, n=2, n=3, n=4, n=5$); внешним будет пятый уровень ($n=5$). Орбитальное квантовое число (l) характеризует геометрическую форму орбитали. Принимает значение целых чисел от 0 до $(n - 1)$.

Независимо от номера энергетического уровня, каждому значению орбитального квантового числа соответствует орбиталь особой формы. Набор орбиталей с одинаковыми значениями l называется энергетическим уровнем, с одинаковыми l и 1 - подуровнем.

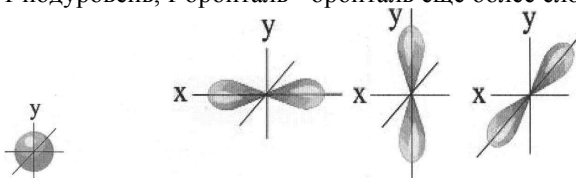
Для

$l=0$ s- подуровень, s- орбиталь - орбиталь сфера

$l=1$ p- подуровень, p- орбиталь - орбиталь гантель

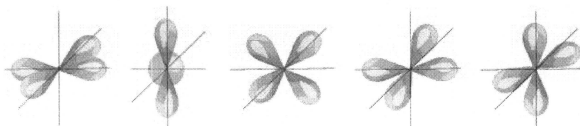
$l=2$ d- подуровень, d- орбиталь - орбиталь сложной формы

f-подуровень, f-орбиталь - орбиталь еще более сложной формы



s-облако

p-облака



d-облака

На первом энергетическом уровне ($n = 1$) орбитальное квантовое число l принимает единственное значение $l = (n - 1) = 0$. Форма орбитали - сферическая; на первом энергетическом уровне только один подуровень - $1s$. Для второго энергетического уровня ($n = 2$) орбитальное квантовое число l может принимать два значения: $l = 0$, s- орбиталь - сфера большего размера, чем на первом энергетическом уровне; $l = 1$, p-орбиталь - гантель. Таким образом, на втором энергетическом уровне имеются два подуровня - $2s$ и $2p$. Для третьего энергетического уровня ($n = 3$) орбитальное квантовое число l принимает три значения: $l = 0$, s- орбиталь - сфера большего размера, чем на втором энергетическом уровне; $l = 1$, p-орбиталь - гантель большего размера, чем на втором энергетическом уровне; $l = 2$, d- орбиталь сложной формы. Таким образом, на третьем энергетическом уровне

могут быть три энергетических подуровня - $3s$, $3p$ и $3d$.

Магнитное квантовое число (m) характеризует положение электронной орбитали в пространстве и принимает целочисленные значения от $-l$ до $+l$, включая 0 . Это означает, что для каждой формы орбитали существует $(2l + 1)$ энергетически равноценных ориентации в пространстве. Для s -орбитали ($l = 0$) такое положение одно и соответствует $m = 0$. Сфера не может иметь разные ориентации в пространстве.

Для p -орбитали ($l = 1$) - три равноценные ориентации в пространстве ($2l + 1 = 3$): $m = -1, 0, +1$.

Для d -орбитали ($l = 2$)- пять равноценных ориентаций в пространстве ($2l + 1 = 5$): $m = -2, -1, 0, +1, +2$.

Таким образом, на s - подуровне - одна, на p - подуровне - три, на d - подуровне - пять, на f - подуровне - 7 орбиталей.

Спиновое квантовое число (s) характеризует магнитный момент, возникающий при вращении электрона вокруг своей оси. Принимает только два значения $+1/2$ и $-1/2$ соответствующие противоположным направлениям вращения.

Принципы заполнения орбиталей

Принцип Паули. В атоме не может быть двух электронов, у которых значения всех квантовых чисел (n, l, m, s) были бы одинаковы, т.е. на каждой орбитали может находиться не более двух электронов (с противоположными спинами).

Правило Клечковского (принцип наименьшей энергии). В основном состоянии каждый электрон располагается так, чтобы его энергия была минимальной. Чем меньше сумма $(n + l)$, тем меньше энергия орбитали. При заданном значении $(n + l)$ наименьшую энергию имеет орбиталь с меньшим l . Энергия орбиталей возрастает в ряду:

$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 5d \gg 4f < 6p < 7s$. Правило Хунда. Атом в основном состоянии должен иметь максимально возможное число неспаренных электронов в пределах определенного подуровня.

Полная электронная формула элемента

Запись, отражающая распределение электронов в атоме химического элемента по энергетическим уровням и подуровням, называется электронной конфигурацией этого атома. В основном (невозбужденном) состоянии атома все электроны удовлетворяют принципу минимальной энергии. Это значит, что сначала заполняются подуровни, для которых: Главное квантовое число n минимально;

Внутри уровня сначала заполняется s - подуровень, затем p - и лишь затем d - (l минимально);

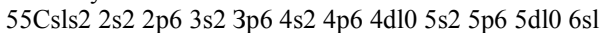
В пределах одного подуровня электроны располагаются таким

образом, чтобы их суммарный спин был максимален, т.е. содержал наибольшее число неспаренных электронов (правило Хунда).

При заполнении электронных атомных орбиталей выполняется принцип Паули. Его следствием является, что энергетическому уровню с номером n может принадлежать не более чем $2n^2$ электронов, расположенных на n подуровнях.

Полная электронная формула элемента Пример.

Цезий (Cs) находится в 6 периоде, его 55 электронов (порядковый номер 55) распределены по 6 энергетическим уровням и их подуровням. Соблюдая последовательность заполнения электронами орбиталей получим:



Контрольные вопросы

- 1 Что указывает атомный номер элемента.
- 2 На что указывает на массовое число.
- 3 Напишите электронные конфигурации для атомов серы, марганца, углерода.
- 4 Распределить по орбиталям электроны атомов серы, марганца, углерода, азота, неона.
- 5 Атом какого элемента в невозбужденном состоянии имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6$

Тема5. Химическая связь

Вопросы:

- 1.Ковалентная связь
- 2.Ионная связь
- 3.Водородная связь
- 4.Металлическая связь
- 5.Степень окисления
- 6.Окислительно-восстановительная реакция

1. Вопрос

Ковалентная связь

Ковалентная связь (атомная связь, гомеополлярная связь) — химическая связь, образованная перекрытием (обобществлением) пары

валентных электронных облаков. Обеспечивающие связь электронные облака (электроны) называются общей электронной парой.

Характерные свойства ковалентной связи — направленность, насыщаемость, полярность, поляризуемость — определяют химические и физические свойства соединений.

Направленность связи обуславливает молекулярное строение веществ и геометрическую форму их молекул. Углы между двумя связями называют валентными.

Насыщаемость — способность атомов образовывать ограниченное число ковалентных связей. Количество связей, образуемых атомом, ограничено числом его внешних атомных орбиталей.

Полярность связи обусловлена неравномерным распределением электронной плотности вследствие различий в электроотрицательностях атомов. По этому признаку ковалентные связи подразделяются на неполярные и полярные. Поляризуемость связи выражается в смещении электронов связи под влиянием внешнего электрического поля, в том числе и другой реагирующей частицы. Поляризуемость определяется подвижностью электронов. Полярность и поляризуемость ковалентных связей определяет реакционную способность молекул по отношению к полярным реагентам. Электроны тем подвижнее, чем дальше они находятся от ядер.

Ковалентная связь, это когда два атома образуют общие пары электронов. Ведь атомы всегда мечтают иметь достроенный внешний электронный слой, а для этого им необходимо либо забрать у другого атома недостающие электроны, или избавиться от собственных. Один атом отдаёт, другой забирает, тот атом который сильнее (есть такое понятие электроотрицательность) оттягивает эту пару к себе поближе, тогда связь ковалентная полярная. Если силы равны (атомы одинаковые) пара электронная не смещена ни к кому - связь ковалентная неполярная.

2.Вопрос

Ионная связь

Ионная связь- химическая связь, обусловленная переносом валентных электронов с одного атома на другой с образованием положит, и отрицат. ионов и эл.-статич. взаимодействием между ними. Характерна для соединений металлов с типичными неметаллами, напр, для молекулы ионного кристалла NaCl. В действительности чисто И. с. не существует, можно говорить лишь о степени ионности связи, о её

ионном характере. Между сближающимися ионами противоположного знака действует не только электростатич. притяжение, но и обменное отталкивание. Кроме того, при сближении ионов избыточный заряд отрицат. иона перемещается к положительному, что приводит к ослаблению эл.-статич. взаимодействия и к уменьшению полной энергии системы. Оценка степени ионности хим. связи в разл. молекулах и молекулярных кристаллах - одна из задач квантовой химии.

3. Вопрос

Водородная связь

Водородная связь, вид химического взаимодействия атомов в молекулах, отличающийся тем, что существенное участие в нём принимает атом водорода (H), уже связанный ковалентной связью с другим атомом (A). Группа A — H выступает донором протона (акцептором электрона), а другая группа (или атом) B — донором электрона (акцептором протона). Иначе говоря, группа A — H проявляет функцию кислоты, а группа B — основания. Для обозначения В. с. употребляют, в отличие от обычной валентной чёрточки, пунктир, т. е. A — H—B [в предельном случае симметричной В. с., например, в бифториде калия, $K + (F—H—F)^-$, различие двух связей исчезает]. К образованию В. с. способны группы A — H, где A — атомы O, N, F, Cl, Br и в меньшей мере C и S. В качестве второго, электродонорного центра B могут выступать те же атомы O, N, S разнообразных функциональных групп, анионы F⁻, Cl⁻ и др., в меньшей мере ароматические кольца и кратные связи. Если A — H и B принадлежат отдельным (разнородным или идентичным) молекулам, то В. с. называют межмолекулярной, а если они находятся в разных частях одной молекулы, — внутримолекулярной. От общих для всех веществ ван-дер-ваальсовых сил взаимного притяжения молекул В. с. отличается направленностью и насыщенностью, т. е. качествами обычных (валентных) химических связей. В. с. не сводится, как ранее считали, к электростатическому притяжению полярных групп A — H и B, а рассматривается как донорно-акцепторная химическая связь. По своим энергиям, обычно 3—8 ккал/моль, В. с. занимает промежуточное положение между ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями (доли ккал/моль) и типичными химическими связями (десятки ккал/моль) (1 ккал = 4,19·10³-дж). Наиболее распространены межмолекулярные В. с. Они приводят к ассоциации одинаковых или разнородных молекул в разнообразные агрегаты-комплексы с В. с., или H-комплексы, которые при обычных условиях находятся в

быстро устанавливаемом равновесии. При этом возникают как бинарные комплексы (кислота — основание и циклические димеры), так и большие образования (цепи, кольца, спирали, плоские и пространственные сетки связанных молекул). Наличием таких В. с. обусловлены свойства различных растворов и жидкостей (в первую очередь, воды и водных растворов, ряда технических полимеров — капрона, нейлона и т.д.), а также кристаллическая структура многих молекулярных кристаллов и кристаллогидратов неорганических соединений, в том числе, льда. Точно так же В. с. существенно определяет структуру белков, нуклеиновых кислот и других биологически важных соединений и поэтому играет важнейшую роль в химии всех жизненных процессов. Вследствие всеобщей распространённости В. с. её роль существенна и во многих других областях химии и технологии (процессы перегонки, экстракции, адсорбции, хроматографии, кислотно-основные равновесия, катализ и т.д.). Образование В. е., специфически изменяя свойства групп А — Н и В, отражается и на молекулярных свойствах; это обнаруживается, в частности, по колебательным спектрам и спектрам протонного магнитного резонанса. Поэтому спектроскопия, особенно инфракрасная, является важнейшим методом изучения В. с. и зависящих от неё процессов.

4. Вопрос Металлическая связь

Металлы объединяют свойства, имеющие общий характер и отличающиеся от свойств других веществ. Такими свойствами являются сравнительно высокие температуры плавления, способность к отражению света, высокая тепло- и электропроводность. Эти особенности обязаны существованию в металлах особого вида связи — металлической связи.

Металлическая связь — связь между положительными ионами в кристаллах металлов, осуществляемая за счет притяжения электронов, свободно перемещающихся по кристаллу. В соответствии с положением в периодической системе атомы металлов имеют небольшое число валентных электронов. Эти электроны достаточно слабо связаны со своими ядрами и могут легко отрываться от них. В результате в кристаллической решетке металла появляются положительно заряженные ионы и свободные электроны. Поэтому в кристаллической решетке металлов существует большая свобода перемещения электронов: одни из атомов будут терять свои электроны, а образующиеся ионы могут принимать эти электроны из «электронного газа». Как

следствие, металл представляет собой ряд положительных ионов, локализованных в определенных положениях кристаллической решетки, и большое количество электронов, сравнительно свободно перемещающихся в поле положительных центров. В этом состоит важное отличие металлических связей от ковалентных, которые имеют строгую направленность в пространстве.

Металлическая связь отличается от ковалентной также и по прочности: ее энергия в 3-4 раза меньше энергии ковалентной связи.

Энергия связи — энергия, необходимая для разрыва химической связи во всех молекулах, составляющих один моль вещества. Энергии ковалентных и ионных связей обычно велики и составляют величины порядка 100-800 кДж/моль.

5. Вопрос

Степень окисления

При определении степеней окисления необходимо использовать следующие правила:

1. Элемент в простом веществе имеет нулевую степень окисления;

2. Все металлы имеют положительную степень окисления;

2. Бор и кремний в соединениях имеют положительные степени окисления;

3. Водород имеет в соединениях степень окисления (+1). Исключая гидриды (соединения водорода с металлами главной подгруппы первой-второй групп, степень окисления -1, например Na+H-);

4. Кислород имеет степень окисления (-2), за исключением соединения кислорода со фтором $O+2F-2$ и в перекисях (H_2O_2 - степень окисления кислорода (-1));

5. Фтор имеет степень окисления (-1)

Приведу таблицу, где указаны постоянные степени для наиболее часто

используемых элементов: Степени окисления

Элементы:

+1Li, Na, K, Rb, Cs, Ag, H (кроме гидридов)

+2Be, Mg, Ca, Sr, Zn, Cd, Ba

+3Al, B

-1F, { Cl, Br, I-если соединены с водородом или металлами}

-2, { S, Se, Te-в соединениях с водородом и металлами}

-3 {N, P, As}-в соединениях с водородом и металлами

Порядок определения степеней окисления в соединениях. Пример. Определить степени окисления в соединении $K_2Cr_2O_7$.

У двух химических элементов калия и кислорода степени окисления постоянны и равны соответственно +1 и -2. Число степеней окисления у кислорода равно $(-2) \cdot 7 = (-14)$, у калия $(+1) \cdot 2 = (+2)$. Число положительных степеней окисления равно числу отрицательных. Следовательно $(-14) + (+2) = (-12)$. Значит у атома хрома число положительных степеней окисления равно 12, но атомов 2, значит на один атом приходится $(+12) : 2 = (+6)$, записываем степени окисления над элементами $K+2Cr+6O-27$

6. Вопрос

Окислительно-восстановительная реакция

Для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций обычно используют два метода:

- 1) метод электронного баланса,
- 2) электронно-ионный метод.

При расчете коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях пользуются правилом электронного баланса: суммарное число электронов, теряемых восстановителем, должно быть равно суммарному числу электронов, приобретаемых окислителем.

В данном руководстве мы остановимся на рассмотрении метода электронного баланса. Метод электронного баланса

Метод электронного баланса основан на определении общего числа электронов, перемещавшихся от восстановителя к окислителю. Для составления уравнения окислительно-восстановительной реакции необходимо, прежде всего, знать химические формулы исходных веществ и получающихся продуктов. Исходные вещества нам известны, а продукты реакции устанавливаются либо экспериментально, либо на основании известных свойств элементов. Участие воды в реакции выясняется при составлении уравнения.

При составлении уравнения окислительно-восстановительной реакции необходимо соблюдать следующую логическую последовательность операций: рассмотрим реакцию взаимодействия Sb_2S_5 и HNO_3 .

1. Устанавливаем формулы веществ, получающихся в результате реакции: $Sb_2S_5 + HNO_3 = H_3SbO_4 + NO + H_2SO_4$.

2. Определяем степени окисления элементов, которые изменили ее в процессе реакции



3. Определяем изменения, происшедшие в значениях степени окисления и устанавливаем окислитель и восстановитель.

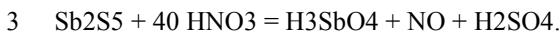
В данной реакции степень окисления атомов серы S²⁻ повысилась с 2- до 6+; следовательно, S²⁻ является восстановителем. А степень окисления атомов азота N⁵⁺ понизилась с 5+ до 2+; следовательно, N⁵⁺ является окислителем. На основании этого составляем схему электронного баланса реакции:

N⁵⁺ + 3e⁻ → N²⁺ | 40 окислитель, процесс восстановления

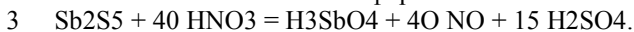
S²⁻ - 40e⁻ → S⁶⁺ | 3 восстановитель, процесс окисления

Пользуясь правилом электронного баланса, определяем общее число перемещающихся электронов нахождения наименьшего кратного. В данном случае оно равно 120.

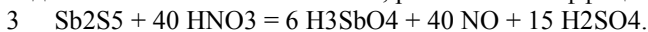
4. Находим основные коэффициенты, то есть коэффициенты при окислителе и восстановителе



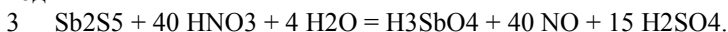
5. Согласно закону сохранения массы расставляем коэффициенты в правой части уравнения (продукты реакции) перед окисленной и восстановленной формами:



6. Проверяем число атомов каждого элемента (кроме водорода и кислорода) в исходных веществах и продуктах реакции и подводим баланс по этим элементам, расставляя коэффициенты:

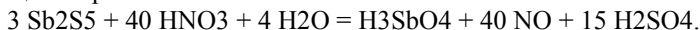


7. Проверяем число атомов водорода в левой и правой частях уравнения и определяем число участвующих в реакции молекул воды



8. Проверяем сумму атомов кислорода в левой и правой частях уравнения. Если баланс по кислороду сходится, то уравнение реакции составлено правильно.

Все вышеописанные операции производятся последовательно с одним и тем же уравнением и переписывать реакцию несколько раз не имеет смысла. Уравнение реакции окисления сульфида сурьмы азотной кислотой, с учетом схемы электронного баланса, запишется следующим образом:



3

5S²⁻ - 40e⁻ = 5S⁶⁺ восстановитель (окисление)

40

N⁵⁺ + 3e⁻ = N²⁺

окислитель (восстановление)

Особые случаи составления уравнений окислительно-восстановительных реакций

Рассмотренная методика составления окислительно-восстановительных реакций применима к большинству простых и сложных процессов. Но в некоторых специальных случаях необходимы дополнительные пояснения.

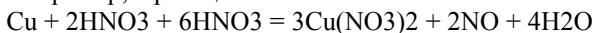
1. Если число электронов, отдаваемое восстановителем, и число электронов, присоединяемое окислителем, имеют общий наибольший делитель, то при нахождении коэффициентов оба числа делят на него. Например, в реакции $\text{HC17} + \text{O4} + 4\text{S4} + \text{O2} + 4\text{H2O} = 4\text{H2S6} + \text{O4} + \text{HC11}$ основными коэффициентами для восстановителя и окислителя будут не 6 и 2, а 4 и 1.

Если число участвующих в реакции электронов нечетно, а в результате получается четное число атомов, то коэффициенты удваиваются. Например, в реакции

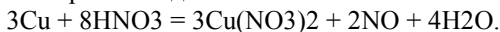
$2\text{Fe3} + \text{C13} + 2\text{HJ1} = \text{J2O} + 2\text{Fe2} + \text{C12} + 2\text{HC1}$ основными коэффициентами будут не 1 и 1, а 2 и 2.

2. Окислитель или восстановитель иногда дополнительно расходуется на связывание получающихся продуктов (солеобразование).

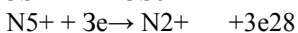
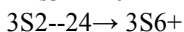
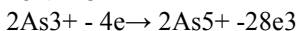
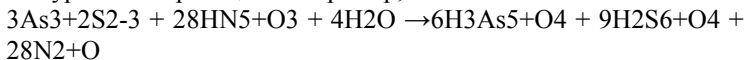
Например, в реакции



на окисление на связывание на 3 атома восстановителя CrO требуется для окисления 2 молекулы окислителя HNO3 ; кроме того, на образование нитрата меди - трех молекул - требуется еще 6 молекул HNO3 для связывания трех атомов меди. Таким образом, общий расход азотной кислоты: 2 молекулы на окисление плюс 6 молекул на связывание (солеобразование), то есть всего 8 молекул HNO3 . И окончательно уравнение примет вид:

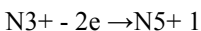
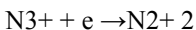
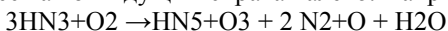


3. Если в реакции число элементов, изменяющих свою степень окисления, больше двух, то устанавливают общее число электронов, отдаваемых восстановителями, и общее число электронов, присоединяемых окислителями, а в остальном соблюдается общий порядок составления уравнения реакции. Например,

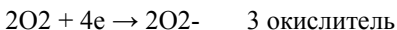
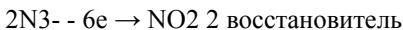


4. Оба элемента - и окислитель, и восстановитель - находятся в одной и той же молекуле. Это реакция внутримолекулярного окисле-

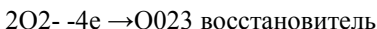
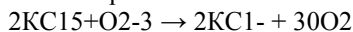
ния-восстановления и реакции диспропорционирования. Для удобства подбора коэффициентов в этом случае иногда можно рассматривать процесс как бы идущим справа налево. Например,



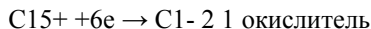
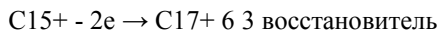
Классификация окислительно-восстановительных реакций Реакции межмолекулярного окисления-восстановления - это реакции, в которых атом-окислитель и атом-восстановитель принадлежат разным веществам. Эти вещества могут быть как простыми, так и сложными.
 $4\text{N}3-\text{H}3 + 3\text{O}2 \rightarrow 2\text{NO}2 + 6\text{H}2\text{O}2-$



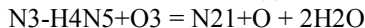
Реакции внутримолекулярного окисления-восстановления - это реакции, в которых атом-окислитель и атом-восстановитель входят в состав одной и той же молекулы или одного и того же иона. Например, разложение хлората калия



Реакции диспропорционирования (самоокисление- самовосстановление) - это реакции, в которых функцию окислителя и восстановителя выполняет один и тот же атом молекулы или иона, находящийся в промежуточной степени окисления. Например:

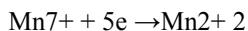
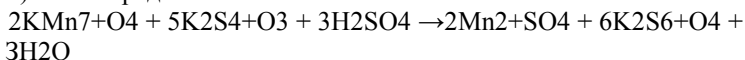


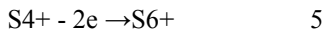
Реакции конмутации - реакции внутримолекулярного окисления- восстановления, в результате которых происходит выравнивание степеней окисления атомов одного и того же элемента. Например:



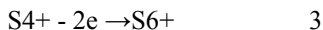
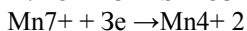
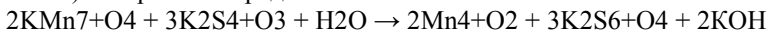
Влияние среды на протекание окислительно-восстановительных реакций Реакции окисления-восстановления могут протекать в различных средах (кислой, нейтральной и щелочной), при этом в зависимости от среды может изменяться характер протекания реакции между одними и теми же веществами. Рассмотрим взаимодействие перманганата калия с сульфитом калия в различных средах.

а)Кислаясреда:

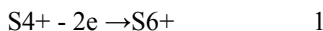
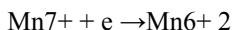
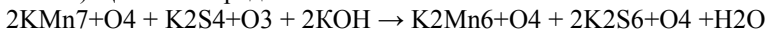




б) Нейтральная среда:



в) Щелочная среда:



Схематически это можно представить следующим образом:

Окисленная Восстановленная форма

Форма

Mn^{2+} - бесцветный

Mn^{7+} → MnO_2 - бурый осадок

MnO_4^{2-} - зеленый

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыт 1. Окислительные свойства перманганата калия в разных средах.

а) Окисление сульфита натрия (Na_2SO_3) перманганатом калия ($KMnO_4$) в кислой среде.

Налить в пробирку несколько капель (2-3) раствора перманганата калия, такой же объем 2Н раствора H_2SO_4 , затем по каплям прибавлять сульфит натрия до полного обесцвечивания раствора.

В какую степень окисления переходит Mn^{7+} в кислой среде? Написать уравнение реакции, расставить коэффициенты и указать какую функцию выполняет в ней сульфит натрия и серная кислота.

б) Окисление сульфита натрия (Na_2SO_3) перманганатом калия ($KMnO_4$) в нейтральной среде.

Налить в пробирку несколько капель (3-5) раствора перманганата калия и примерно такой же объем сульфита натрия. Как меняется в этом случае цвет

раствора? Какое соединение образовалось в осадке? Какая степень окисления марганца устойчива в щелочной и слабоосновной среде? Написать уравнение реакции и расставить коэффициенты.

в) Окисление сульфита натрия (Na_2SO_3) перманганатом калия ($KMnO_4$) в щелочной среде.

Налить в пробирку 3 - 4 капли концентрированного раствора $NaOH$ или KOH , такой же объем сульфита натрия (Na_2SO_3), затем 2 - 3 капли раствора $KMnO_4$. Как изменилась окраска раствора? Какой ион придает раствору такую окраску? Напишите уравнение реакции и

расставьте коэффициенты. На основании опытов а, б, в сделать общий вывод о характере продуктов восстановления перманганат-иона в зависимости от pH среды. В какой среде перманганат-ион проявляет более высокую окислительную активность? Опыт 2. Окислительные свойства дихромата калия ($K_2Cr_2O_7$).

а) Окисление сульфата железа (II) дихроматом калия.

Налить в пробирку 2-3 капли раствора дихромата калия ($K_2Cr_2O_7$) и столько же 3N раствора H_2SO_4 , после чего по каплям приливать раствор сульфата железа ($FeSO_4$). Пока дихромат-ионы полностью не прореагируют, оранжевый их цвет в сочетании с цветом образовавшихся гидратированных ионов хрома (III), образует бурый раствор. Поэтому добавление по каплям раствора сульфата железа (II) следует вести до достижения устойчивой окраски. В какой цвет окрашен раствор? Какую функцию выполняет в этой реакции сульфат железа (II)?

Написать уравнение реакции и расставить коэффициенты.

б) Окисление сульфита натрия (Na_2SO_3) дихроматом калия ($K_2Cr_2O_7$). Приготовить в пробирке, как в предыдущем опыте, раствор дихромата калия ($K_2Cr_2O_7$), подкисленный серной кислотой, и прибавлять к нему по каплям раствор сульфита натрия (Na_2SO_3) до достижения устойчивой окраски. Написать уравнение реакции, расставить коэффициенты и указать окислитель и восстановитель.

Опыт 3. Окислительно-восстановительные свойства соединений элементов, находящихся в промежуточной степени окисления. Для того чтобы убедиться в окислительно-восстановительной двойственности нитрита натрия ($NaNO_2$), надо:

а) В одну пробирку поместить 3 - 4 капли раствора перманганата калия ($KMnO_4$), подкислить раствор разбавленным раствором серной кислоты и добавить раствор нитрита натрия ($NaNO_2$) до обесцвечивания раствора;

б) В другую пробирку внести 3 - 4 капли раствора иодида калия (KI), подкислить разбавленным раствором серной кислоты и добавить раствор $NaNO_2$ до изменения окраски.

Как объяснить наблюдаемые явления? Написать уравнения реакций. В каком случае нитрит-ионы проявляют восстановительные и в каком окислительные свойства? При восстановлении нитрит-ионов выделяется азот, а при их окислении образуются нитрат-ионы.

Опыт 4. Внутримолекулярные окислительно-восстановительные процессы

а) Внутримолекулярное окисление-восстановление дихромата аммония ($(NH_4)_2Cr_2O_7$).

На железную или керамическую пластинку поместить 2 - 3

грамма дихромата аммония ((NH₄)₂Cr₂O₇), для начала реакции нагреть, после чего прекратить нагревание. Обратит внимание на особенности протекания реакции и ее продукты - газообразные (азот и пары воды) и твердый (Cr₂O₃ его цвет).

Написать уравнение реакции, расставить коэффициенты и указать окислитель и восстановитель.

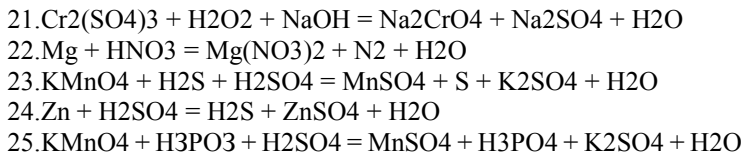
б) Внутримолекулярное окисление-восстановление нитрата меди (II).

В пробирку внести несколько кристаллов нитрата меди (Cu(NO₃)₂·3H₂O). Закрепить пробирку в штативе и осторожно нагревать, наблюдая изменение цвета кристаллов и цвета выделяющегося газа. Написать уравнение реакции разложения нитрата меди (II), учитывая окраску возможных продуктов реакции: безводный Cu(NO₃)₂ - белый; Cu(NO₂)₂ - не существует; CuO - черный; Cu - красный; N₂, NO, и O₂ - бесцветные газы; NO₂ - бурый газ. Указать окислитель и восстановитель в молекуле нитрата меди (II).

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

Подберите коэффициенты методом электронного баланса в уравнениях реакций, укажите окислитель и восстановитель.

1. $2\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{KMnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{KOH}$
2. $\text{PbS} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
3. $\text{NaBrO}_3 + \text{NaBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Br}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
4. $\text{CuI} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KMnO}_4 = \text{CuSO}_4 + \text{I}_2 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
5. $\text{CaH}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2 + \text{H}_2$
6. $\text{Na}_3[\text{Cr(OH)}_6] + \text{NaOH} + \text{PbO}_2 = \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2[\text{Pb(OH)}_4]$
7. $\text{Cr(NO}_3)_3 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{NO}_2 + \text{O}_2$
8. $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{KNO}_3 + \text{KOH} = \text{K}_2\text{FeO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
9. $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2 = \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{CO}_2$
10. $\text{Na}_2\text{SO}_3 = \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_4$
11. $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{NaNO}_3 + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
12. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
13. $\text{Br}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4$
14. $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_3 = \text{S} + \text{H}_2\text{O}$
15. $\text{KMnO}_4 + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_2 + \text{NaNO}_3 + \text{KOH}$
16. $\text{NaBr} + \text{NaBrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$
17. $\text{As} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{HCl}$
18. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HBr} = \text{Br}_2 + \text{CrBr}_3 + \text{KBr} + \text{H}_2\text{O}$
19. $\text{KCIO}_3 + \text{HCl} = \text{KCl} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
20. $\text{FeCl}_2 + \text{KCIO}_3 + \text{HCl} = \text{FeCl}_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$



Контрольные вопросы:

1. Дать определение ионной связи
2. Дать определение ковалентной связи
3. Дать определение водородной связи
4. Дать определение металлической связи
5. Приведите примеры ионной связи
6. Приведите примеры ковалентной связи
7. Определить степень окисления: хлорид алюминия, перекиси водорода, фосфорной кислоты, серной кислоты, хлорид калия.
8. Какие реакции называются окислительно-восстановительными.

Тема 6. Вода. Растворы

Вопросы

1. Понятие о растворах. Классификация растворов.
2. Растворимость веществ. Факторы влияющие на растворимость веществ.

1. Вопрос

Понятие о растворах. Классификация растворов

Растворы играют важную роль в природе и технике. Многие технологические процессы, например получение соляной кислоты, большинства солей, выделение и очистка редких металлов, окрашивание тканей и т. д. протекают в растворах. Сложные физико-химические процессы, происходящие в организме человека и животных, также протекают в растворах. Наибольшее значение в аналитической химии имеют растворы, в которых растворителем является жидкость. Важнейшим растворителем служит вода.

При растворении веществ могут образоваться насыщенные, ненасыщенные и пересыщенные растворы. Раствор, в котором на 100 г растворителя приходится масса растворенного вещества, равная его растворимости, называется насыщенным. Раствор, в котором на 100 г

растворителя приходится растворенного вещества меньше, чем его растворимость при данной температуре, называется ненасыщенным. В таком растворе при таких же условиях содержится меньше растворенного вещества, чем в насыщенном. Для некоторых твердых веществ возможно существование пересыщенных растворов. Раствор, в котором на 100 г растворителя приходится растворенного вещества больше, чем его растворимость при данной температуре, называется пересыщенным. Пересыщенные растворы получают охлаждением растворов, насыщенных при более высокой температуре. Пересыщенные растворы малостабильны (неустойчивы). Они существуют только в состоянии покоя. Сотрясение сосуда, введение в раствор частиц той же соли, потирание о стенки сосуда стеклянной палочкой вызывают выпадение кристаллов. Выпадение вещества в осадок из пересыщенного раствора при понижении температуры называется кристаллизацией. При кристаллизации получают более чистое вещество, даже если в растворе содержались примеси. Это объясняется тем, что примеси не выпадают в осадок, так как их концентрация незначительна и раствор по отношению к примесям остается ненасыщенным. На свойстве пересыщенных растворов основан способ очистки твердых веществ, называемый перекристаллизацией.

2. Вопрос

Растворимость веществ. Факторы влияющие на растворимость веществ

Растворимость - свойство вещества растворяться в воде или другом растворителе. В воде могут растворяться твердые вещества (сода, сахар и др.), жидкости (спирт и др.) и газообразные вещества (сероводород, аммиак и др.). Растворимость P выражают массой вещества, которую при данной температуре можно растворить в 100 г растворителя. Это число и называют растворимостью вещества. Иногда растворимость выражают количеством растворенного вещества в 1 л раствора (моль/л) .

Растворимость зависит от природы вещества, растворителя, температуры и давления. Если растворение вещества происходит с поглощением теплоты, то повышение температуры приводит к увеличению растворимости. И наоборот, если при растворении вещества теплота выделяется, то повышение температуры приводит к уменьшению растворимости. Для большинства твердых веществ с повышением температуры растворимость значительно увеличивается. Растворимость газообразных веществ с повышением давления увеличи-

вается, а с повышением температуры понижается. Изменение давления на растворимость твердых веществ в воде практически не влияет. В природе нет абсолютно нерастворимых веществ. Все вещества по растворимости в воде делят на три группы:

- хорошо растворимые,
- малорастворимые,
- практически нерастворимые.

Последние называют нерастворимыми веществами. Если в 100 г воды растворяется более 1 г вещества, то такое вещество называют хорошо растворимым (р). Если в 100 г воды растворяется менее 1 г вещества - мало растворимым (м), если растворяется менее 0,01 г вещества - нерастворимым (н).

Контрольные вопросы:

1. Что называется раствором.
2. Как делятся растворы по агрегатному состоянию.
3. Что такое насыщенный раствор.
4. Что такое ненасыщенный раствор.
5. Что такое перенасыщенный раствор.
6. Как зависит растворимость веществ от температуры.
7. Какие растворы называют разбавленные и концентрированные.

Тема 7. Электролитическая диссоциация

Вопросы:

1. Электролитическая диссоциация.
2. Диссоциация оснований, кислот и солей.

1. Вопрос

Электролитическая диссоциация

Еще на заре изучения электрических явлений ученые заметили, что ток могут проводить не только металлы, но и растворы. Но не всякие. Так, водные растворы поваренной соли и других солей, растворы сильных кислот и щелочей хорошо проводят ток. Растворы уксусной кислоты, углекислого и сернистого газа проводят его намного хуже. А вот растворы спирта, сахара и большинства других органических соединений вовсе не проводят электрический ток. Английский физик Майкл Фарадей еще в 30-е годы XIX века, изучая закономерности прохождения электрического тока через растворы, ввел термины

«электролит», «электролиз», «ион», «катион», «анион».

Электролит - вещество, раствор которого проводит электрический ток. Происходит это в результате движения в растворе заряженных частиц - ионов. Причина появления в растворах заряженных частиц была совершенно непонятной. Само название «электролит» (от греч. lysis - разрушение, растворение) предполагало, что ионы появляются в растворе при пропускании через него электрического тока.

Изучение растворов методами физической химии, например, с помощью измерения осмотического давления и криоскопии показало, что в растворах электролитов число частиц больше, чем дают расчеты, основанные на концентрации растворенного вещества. Получалось, например, что в разбавленных растворах поваренной соли число частиц вдвое больше, чем вычисленное по формуле NaCl , в растворах CaCl_2 - втрое больше и т.д. Это можно было бы объяснить, предположив, что указанные соединения при растворении в воде распадаются на несколько частей - как говорят химики, претерпевают диссоциацию (от латинского dissociatio - разъединение, разделение).

Явления диссоциации химикам были известны; например, при нагревании хлорида аммония: он возгоняется с одновременной диссоциацией на две молекулы: $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_3 \text{ HCl}$.

Но распад при нагревании было объяснить намного легче: энергия, необходимая для диссоциации, черпается за счет тепловой энергии. А вот откуда берется энергия при растворении соли в воде при комнатной температуре, никто объяснить не мог (температура раствора часто почти не меняется). Более того, при растворении некоторых солей в воде раствор сильно нагревается! Непонятно было также, как и на что может распадаться в растворе поваренная соль - ведь не на натрий же и хлор!

В 1887 году шведский физико-химик Сванте Аррениус, исследуя электропроводность водных растворов, высказал предположение, что в таких растворах вещества распадаются на заряженные частицы - ионы, которые могут передвигаться к электродам - отрицательно заряженному катоду и положительно заряженному аноду. Это и есть причина электрического тока в растворах. Данный процесс получил название электролитической диссоциации (дословный перевод - расщепление, разложение под действием электричества). Такое название также предполагает, что диссоциация происходит под действием электрического тока. Дальнейшие исследования показали, что это не так: ионы являются только переносчиками зарядов в растворе и существуют в нем независимо от того, проходит через раствор ток или нет.

Теория Аррениуса, с одной стороны, объясняла, почему растворы электролитов проводят ток, с другой стороны - объясняла уве-

личение числа частиц в растворе. Например, в растворе сульфат алюминия $Al_2(SO_4)_3$ распадается сразу на пять ионов: два катиона алюминия Al^{3+} и три сульфат-аниона SO_4^{2-} . За создание теории электролитической диссоциации Аррениус в 1903 году был удостоен Нобелевской премии по химии.

По степени диссоциации на ионы электролиты стали относить к сильным (полный распад на ионы) и к слабым (на ионы распадается только часть растворенного вещества). Растворы слабых электролитов наряду с ионами содержат не диссоциированные молекулы. Слабые электролиты не могут дать большой концентрации ионов в растворе. Как правило, к сильным электролитам относятся вещества с ионными или сильно полярными связями: все хорошо растворимые соли, щелочи, многие кислоты (серная, азотная, соляная). В растворе сильного электролита растворённое вещество находится в основном в виде ионов (катионов и анионов); недиссоциированные молекулы практически отсутствуют.

К слабым электролитам относятся кислоты: уксусная CH_3COOH , азотистая HN_2O_2 , сероводородная H_2S , угольная H_2CO_3 , сернистая H_2SO_3 , большинство органических кислот. Воду также можно отнести к слабым электролитам, так как лишь очень небольшая часть ее молекул находится в растворах в виде катионов H^+ и анионов OH^- . Фосфорная кислота H_3PO_4 - электролит средней силы. Тело человека также содержит растворы электролитов и проводит электрический ток. Прохождение через тело тока силой всего 0,1 ампера может быть смертельным.

Многие ученые - современники Аррениуса, вначале не приняли его теорию. У многих из них то время еще не было четкого понимания, чем ионы отличаются от нейтральных атомов. Им казалось невероятным, как, например, хлорид натрия в воде может существовать в виде отдельных ионов натрия и хлора: как известно, натрий бурно реагирует с водой, а раствор хлора имеет желто-зеленый цвет и ядовит. В результате диссертация Аррениуса получила ряд отрицательных отзывов. К числу самых непримиримых противников Аррениуса принадлежал и Д.И. Менделеев, создавший «химическую» теорию растворов, в отличие от «физической» теории Аррениуса. Менделеев считал, что в растворах происходят по сути химические взаимодействия между растворенным веществом и растворителем, тогда как теория Аррениуса представляла водные растворы как механическую смесь ионов и воды. В 1889 году Менделеев опубликовал Заметку о диссоциации растворенных веществ, в которой ставился под сомнение сам факт распада на ионы в растворах электролитов. «Сохраняя все то, что приобретено в отношении к пониманию растворов, - писал Менделеев, - мне кажется, можно оставить в

стороне гипотезу об особом виде диссоциации - на ионы, совершающейся с электролитами при образовании слабых растворов».

Хотя Менделеев, критикуя Аррениуса, во многом был не прав, в его рассуждениях была значительная доля истины. Как это часто бывает в науке, в ожесточенном споре между приверженцами физической и химической теории правыми оказались обе стороны. Очень сильное химическое взаимодействие между ионами и молекулами растворителя дает ту энергию, которая необходима для разрушения кристаллической решетки или молекул электролитов. В случае водных растворов эта энергия называется энергией гидратации (hydrog по-гречески вода) и она может достигать очень больших значений; так, энергия гидратации катионов Na^+ почти вдвое больше, чем энергия разрыва связи в молекуле Cl_2 . Чтобы разъединить катионы и анионы в кристаллах электролитов, тоже требуется затратить немало энергии (она называется энергией кристаллической решетки). В результате если суммарная энергия гидратации катионов и анионов при образовании раствора больше энергии кристаллической решетки (или энергии связи между атомами в таких электролитах, как HCl , H_2SO_4), растворение будет сопровождаться нагреванием, а если меньше - охлаждением раствора. Именно поэтому при растворении в воде таких веществ как LiCl , безводный CaCl_2 и многих других раствор нагревается, а при растворении KCl , KNO_3 , NH_4NO_3 и некоторых других - охлаждается. Охлаждение может быть таким сильным, что стакан, в котором готовят раствор, покрывается снаружи росой и может даже примерзнуть к мокрой подставке!

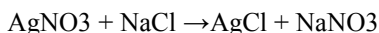
Механизм электролитической диссоциации можно рассмотреть на примере хлороводорода. Связь H-Cl - ковалентная, полярная, молекулы HCl - диполи с отрицательным полюсом на атоме Cl и положительным на атоме H .

Полярны и молекулы воды. В водном растворе молекулы HCl окружены со всех сторон молекулами воды так, что положительные полюса молекул H_2O притягиваются к отрицательным полюсам молекул HCl , а отрицательные полюса - к положительным полюсам молекул HCl . В результате связь H-Cl сильно поляризуется и разрывается с образованием гидратированных катионов H^+ и анионов Cl^- : диполи H_2O как бы растаскивают молекулы HCl на отдельные ионы. Каждый катион H^+ в растворе окружен со всех сторон диполями H_2O , направленными к нему своими отрицательными полюсами, а каждый анион Cl^- - окружен противоположно ориентированными диполями H_2O . Аналогичные процессы происходят в воде с молекулами H_2SO_4 , другими молекулами с полярными ковалентными связями, а также с

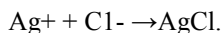
ионными кристаллами. В них уже имеются «готовые» ионы, и роль диполей воды сводится к отделению катионов от анионов.

Ионы резко отличаются по своим физическим и химическим свойствам от нейтральных атомов. Например, атомы Na реагируют с водой, а катионы Na^+ - нет; хлор - сильный окислитель и ядовит, а анионы Cl^- - не являются окислителем и не ядовиты. Цвет ионов при гидратации может измениться. Например, негидратированные ионы меди бесцветны (безводный CuSO_4), а гидратированные - голубые.

Учитывая диссоциацию в растворах, уравнения многих реакций можно записать в сокращенном ионном виде. Ионное уравнение показывает, какие именно ионы участвуют в реакции. Например, полное уравнение реакции



можно записать в сокращенном ионном виде:



Суть реакции состоит в образовании осадка AgCl при встрече ионов Ag^+ и Cl^- , тогда как ионы Na^+ и NO_3^- - остаются в растворе и фактически не принимают участия в реакции.

Существенным является вопрос о механизме электролитической диссоциации.

Легче всего диссоциируют вещества с ионной связью. Как известно, эти вещества состоят из ионов. При их растворении диполи воды ориентируются вокруг положительного и отрицательного ионов. Между ионами и диполями воды возникают силы взаимного притяжения. В результате связь между ионами ослабевает, происходит переход ионов из кристалла в раствор. При этом образуются гидратированные ионы, т.е. ионы, химически связанные с молекулами воды.

Аналогично диссоциируют и электролиты, молекулы которых образованы по типу полярной ковалентной связи (полярные молекулы). Вокруг каждой полярной молекулы вещества также ориентируются диполи воды, которые своими отрицательными полюсами притягиваются к положительному полюсу молекулы, а положительными полюсами - к отрицательному полюсу. В результате этого взаимодействия связующее электронное облако (электронная пара) полностью смещается к атому с большей электроотрицательностью, полярная молекула превращается в ионную и затем легко образуются гидратированные ионы (рис). Диссоциация полярных молекул может

быть полной или частичной.

Таким образом, электролитами являются соединения с ионной или полярной связью - соли, кислоты и основания. И диссоциировать на ионы они могут в полярных растворителях.

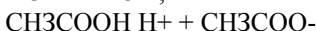
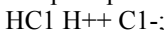
2. Вопрос

Диссоциация оснований, кислот и солей

С помощью теории электролитической диссоциации дают определения и описывают свойства кислот, оснований и солей.

Кислотами называются электролиты, при диссоциации которых в качестве катионов образуются только катионы водорода

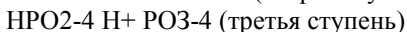
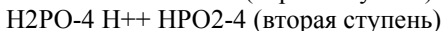
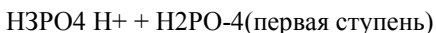
Например:



Основность кислоты определяется числом катионов водорода, которые образуются при диссоциации. Так, HCl, HNO₃ - одноосновные кислоты - образуется один катион водорода; H₂S, H₂CO₃, H₂SO₄ - двухосновные, а H₃PO₄, H₃AsO₄ - трехосновные, так как образуются соответственно два и три катиона водорода. Из четырех атомов водорода, содержащихся в молекуле уксусной кислоты CH₃COOH, только один, входящий в карбоксильную группу - COOH, способен отщепляться в виде катиона H⁺, - уксусная кислота одноосновная.

Двух- и многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато (постепенно).

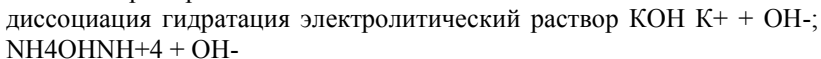
Например:



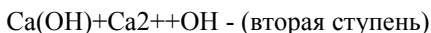
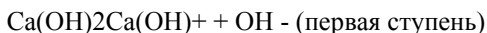
Диссоциация многоосновной кислоты протекает главным образом по первой ступени, в меньшей степени по второй и лишь в незначительной степени - по третьей. Поэтому в водном растворе, например, фосфорной кислоты наряду с молекулами H₃PO₄ имеются ионы (в последовательно уменьшающихся количествах) H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻ и PO₄³⁻.

Основаниями называются электролиты, при диссоциации которых в качестве анионов образуются только гидроксидионы.

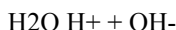
Например:



Основания, растворимые в воде называются щелочами. Их много. Это основания щелочных и щелочноземельных металлов: LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, FrOH и Ca(OH)₂, Sr(OH)₂, Ba(OH)₂, Ra(OH)₂, а также NH₄OH. Большинство оснований в воде малорастворимо. Кислотность основания определяется числом его гидроксильных групп (гидроксогрупп). Например, NH₄OH - однокислотное основание, Ca(OH)₂ - двухкислотное, Fe(OH)₃ - трехкислотное и т.д. Двух- и многокислотные основания диссоциируют.

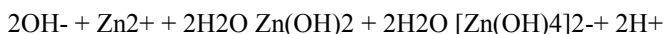


Однако имеются электролиты, которые при диссоциации одновременно образуют катионы водорода, и гидроксид-ионы. Эти электролиты называются амфотерными или амфолитами. К ним относятся вода, гидроксиды цинка, алюминия, хрома и ряд других веществ. Вода, например, диссоциирует на ионы H⁺ и OH⁻ (в незначительных количествах):



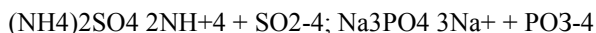
Следовательно, у нее в равной мере выражены и кислотные свойства, обусловленные наличием катионов водорода H⁺, и щелочные свойства, обусловленные наличием ионов OH⁻.

Диссоциацию амфотерного гидроксида цинка Zn(OH)₂ можно выразить уравнением

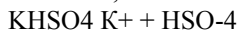


Солями называются электролиты, при диссоциации которых образуются катионы металлов, а также катион аммония (NH₄⁺) и анионы кислотных остатков

Например:

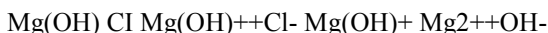


Так диссоциируют средние соли. Кислые же и основные соли диссоциируют ступенчато. У кислых солей вначале отщепляются ионы металлов, а затем катионы водорода. Например:



У основных солей вначале отщепляются кислотные остатки, а затем гидроксид-ионы.

Например:



Поскольку электролитическая диссоциация - процесс обратимый, то в растворах электролитов наряду с их ионами присутствуют и молекулы. Поэтому растворы электролитов характеризуются степенью диссоциации (обозначается греческой буквой альфа б).

Степень диссоциации - это отношение числа распавшихся на ионы молекул N' к общему числу растворенных молекул N :

Степень диссоциации электролита определяется опытным путем и выражается в долях единицы или в процентах. Если $\alpha = 0$, то диссоциация отсутствует, а если $\alpha = 1$ или 100%, то электролит полностью распадается на ионы. Если же $\alpha = 20\%$, то это означает, что из 100 молекул данного электролита 20 распалось на ионы.

Различные электролиты имеют различную степень диссоциации. Опыт показывает, что она зависит от концентрации электролита и от температуры. С уменьшением концентрации электролита, т.е. при разбавлении его водой, степень диссоциации всегда увеличивается. Как правило, увеличивает степень диссоциации и повышение температуры. По степени диссоциации электролиты делят на сильные и слабые.

Рассмотрим смещение равновесия, устанавливающегося между недиссоциированными молекулами и ионами при электролитической диссоциации слабого электролита - уксусной кислоты:
 $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$

При разбавлении раствора уксусной кислоты водой равновесие сместится в сторону образования ионов, - степень диссоциации кислоты возрастает. Наоборот, при упаривании раствора равновесие смещается в сторону образования молекул кислоты - степень диссоциации уменьшается.

Аррениус нашел формулу для определения степени электролитической диссоциации. Тем самым он превратил чисто качественную гипотезу в количественную теорию, которая могла быть проверена экспериментально.

После того как были созданы основные положения этой теории, Аррениус показал ее применимость в различных областях естествознания.

После 1887 года исследования С. Аррениуса, В. Оствальда, Н. Нернста, М. Леблана и других ученых не только подтвердили справедливость основных положений теории электролитической диссоциации, но и значительно расширили число отдельных фактов, которые можно обосновать теорией.

В 1888 году Вальтер Фридрих Нернст (1864-1941), профессор физической химии в Геттингене и Берлине, лауреат Нобелевской премии по химии 1920 года за открытие третьего закона термодина-

мики, сравнив скорость диффузии ионов со скоростью движения ионов при электролизе, показал, что эти числа совпадают. В 1889 году на основе теории осмотического давления и теории электролитической диссоциации Нернст разработал осмотическую теорию возникновения гальванического тока.

Согласно этой теории, при концентрации ионов металла (электрода) выше, чем их концентрация в растворе ионы переходят в раствор. При концентрации ионов выше в растворе, они осаждаются на электроде и отдают свой заряд. Но в обоих случаях на пути ионов встречаются двойные электрические слои. Их заряд тормозит осаждение ионов или растворение данного металла.

«В этих простых положениях, - заметил Оствальд, - заключается вся теория осадков, и все явления как уменьшения, так и ненормального увеличения растворимости находят свое объяснение и наперед могут быть предсказаны в каждом отдельном случае».

Исследуя электропроводность кислот при различных разбавлениях, Аррениус еще в 1884-1886 годах установил, что электропроводность кислот увеличивается с разбавлением - асимптотически приближается к некоторой предельной величине. Им было найдено, что для растворов слабых кислот (янтарной и др.) и оснований увеличение молекулярной электропроводности с разбавлением гораздо заметнее, чем для кислот сильных, например серной и др.

В 1888 году он предложил способ определения основности кислот по величине электропроводности их растворов и показал, что скорость химической реакции в растворах зависит только от диссоциированной части растворенного вещества (от концентрации ионов).

В том же году Оствальд вывел для бинарных слабых электролитов зависимость, которую назвал законом разбавления. В этом частном случае закона действующих масс сформулированы соотношения между константой диссоциации электролита, электропроводностью и концентрацией раствора. Новый закон стал основным для химии водных растворов. В одной из работ Оствальд дал математическую формулировку закона разбавления.

«Закон разбавления В. Оствальда, - пишет Ю.И. Соловьев, - подтверждал теорию электролитической диссоциации и позволял определять зависимость степени диссоциации молекул электролита от концентрации раствора. В дальнейшем этот закон подвергался неоднократно проверке. Было найдено, что для сильных электролитов и концентрированных растворов он неприменим. Потребовались многочисленные исследования ученых конца XIX и начала XX века, чтобы объяснить причину неподчинения сильных электролитов закону раз-

бавления. Плодотворность теории электролитической диссоциации особенно ярко проявилась в том, что она с успехом была использована для объяснения механизма многих химических реакций и природы различных соединений, например комплексных».

В 1889 году ученый, рассматривая результаты анализов минеральных вод, заметил несоответствие этих данных с теорией электролитической диссоциации.

Поскольку все эти соли - электролиты, Оствальд полагает, что они диссоциированы на ионы. Это стало поводом для него пересмотреть материал аналитической химии и создать учебное руководство «Научные основания аналитической химии» (1894), сыгравшее большую роль в развитии современной аналитической химии.

Теория электролитической диссоциации смогла объединить и теорию растворов, и электрохимическую теорию. Как и предполагал Аррениус, оба потока слились в единый.

«После основания механической теории теплоты, - писал Оствальд в 1889 году, - в физических науках не было ни одного столь многообъемлющего ряда идей, как теория растворов Вант-Гоффа и Аррениуса».

Возражения против теории основывались главным образом на том, что предложенная Аррениусом годилась только для объяснения свойств слабых электролитов. Для преодоления этого недостатка Аррениус провел многочисленные эксперименты, стремясь доказать применимость теории для всех электролитов. Но дальнейшее развитие эти гениальные основы теории электролитической диссоциации получили в работах следующего поколения ученых.

Теория электролитической диссоциации впоследствии была усовершенствована благодаря работам, прежде всего, Н. Бьеррума, П. Дебая и Э. Хюккеля. Они развили высказанные ранее И. Ван Лааром представления, что необычное поведение сильных электролитов можно объяснить действием кулоновских сил.

1. Электролиты при их растворении в воде или расплавленном состоянии распадаются на ионы. Ионы - это атомы или группа атомов, обладающие положительным (катионы) или отрицательным (анионы) зарядом.

2. Ионы отличаются от атомов как по строению, так и по свойствам:

- Атомы реагируют с водой.
- Ионы не реагируют с водой и не отдают свои электроны поэтому не могут окисляться и с водой не реагируют.

3. В растворе и расплаве электролита ионы движутся хаотически. При пропускании постоянного тока через этот раствор или расплав

положительно заряженные ионы (катион) движутся к катоду, а отрицательно заряженные ионы (анионы) - к аноду.

Контрольные вопросы:

1. Какие вещества называются электролитами, а какие – неэлектролитами?
3. Что понимают под электролитической диссоциацией?
4. Что показывает степень диссоциации?
5. Как классифицируют электролиты по степени диссоциации?
6. Написать диссоциацию любой соли, основания, кислоты по выбору.

Тема 8. Гидролиз солей. Концентрация растворов

Вопросы:

1. Характеристика гидролиза солей
2. Типы гидролиза солей
3. Влияние различных факторов на гидролиз солей

1. Вопрос

Характеристика гидролиза солей

Гидролиз солей – это процесс обменного разложения воды и растворенной в ней соли – электролита, приводящий к образованию малодиссоциирующего вещества.

Гидролиз является частным случаем сольволиза – обменного разложения растворенного вещества и растворителя.

Характеризовать гидролиз количественно позволяют такие величины, как Степень гидролиза и константа гидролиза.

СТЕПЕНЬ ГИДРОЛИЗА

— это соотношение количества подвергающейся гидролизу соли $h_{\text{гидр}}$ и общего количества растворенной соли α . Обычно, ее обозначают через $h_{\text{гидр}}$ (или α):

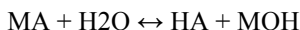
$$h_{\text{гидр}} = (\text{пидр}/\text{побщ}) \cdot 100 \%$$

Величина $h_{\text{гидр}}$ увеличивается с уменьшением силы образующих соль кислоты или основания.

КОНСТАНТА ГИДРОЛИЗА

Представим в общем виде процесс гидролиза соли, в котором в

роли соли выступает – МА, а НА и МОН — соответственно, кислота и основание, которые образуют данную соль:



Применив закон действующих масс, запишем константу, соответствующую этому равновесию:

$$K = [HA] \cdot [MOH] / [MA] \cdot [H_2O]$$

Известно, что концентрация воды в разбавленных растворах, имеет практически постоянное значение, поэтому ее можно включить в константу

$$K \cdot [H_2O] = K_G,$$

тогда для константы гидролиза соли K_G будет иметь такой вид:

$$K_G = [HA] \cdot [MOH] / [MA]$$

По величине константы гидролиза можно судить о полноте гидролиза: чем больше ее значение, тем в большей мере протекает гидролиз.

Константа и степень гидролиза связаны соотношением:

$$K_G = C \cdot h^2 / (1 - h), \text{ моль/л}$$

Где C – концентрация соли в растворе, h – степень гидролиза
Это выражение можно упростить, т.к. обычно $h \ll 1$, тогда

$$K_G = C \cdot h^2$$

Зная, константу гидролиза, можно определить рН среды:

$$K_G = [HA] \cdot [MOH] / [MA]$$

Концентрация образовавшейся кислоты равна концентрации гидроксид ионов, тогда

$$K_G = [OH^-]^2 / [MA]$$

Используя это выражение можно вычислить рН раствора

$$[\text{OH}^-] = (\text{K}_f \cdot [\text{MA}])^{1/2} \text{ моль/л}$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-14} / [\text{OH}^-] \text{ моль/л}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$$

2. Типы гидролиза солей

Гидролиз солей можно представить, как поляризационное взаимодействие ионов и их гидратной оболочки. Гидролиз протекает тем полнее, сильнее поляризующее действие ионов. Возможны 4 случая протекания гидролиза:

Соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой. Соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой не подвергаются гидролизу. В этом случае, гидролиз практически не происходит, т.к. катионы и анионы, образующиеся в растворе при диссоциации соли, слабо поляризуют гидратную оболочку. рН среды не изменяется ($\text{pH} \approx 7$):



$\text{Na}^+ + \text{HOH} \leftrightarrow$ реакция практически не протекает

$\text{Cl}^- + \text{HOH} \leftrightarrow$ реакция практически не протекает

Соли, образованные слабым основанием и сильной кислотой. Такое соединение, при ионизации, образует катионы, способные к поляризации гидратной оболочки и анионы, которые их поляризуют слабо. Тогда гидролиз проходит по катиону, при этом среда носит кислый характер, т.е. $\text{pH} < 7$:



$\text{NH}_4^+ + \text{HOH} \leftrightarrow \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+$

$\text{Cl}^- + \text{HOH} \leftrightarrow$ реакция практически не идет

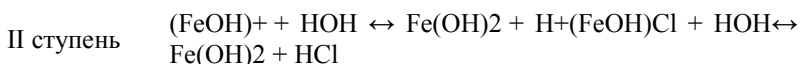
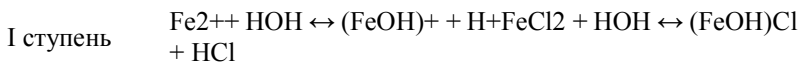


Для солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой, константа гидролиза и константа диссоциации основания связаны соотношением:

$$\text{K}_f = \text{K}_b \text{K}_a / \text{K}_{\text{осн}}$$

Понятно, что чем меньше сила основания, тем в большей степени протекает гидролиз.

Если соль образована слабым основанием многовалентного металла и сильной кислотой, то ее гидролиз будет протекать ступенчато:



Константа гидролиза по первой ступени связана с константой диссоциации основания по второй ступени, а константа гидролиза по второй ступени — с константой диссоциации основания по первой ступени:

$$K_{г1} = K_{н2O} / K_{осн2}$$

$$K_{г2} = K_{н2O} / K_{осн1}$$

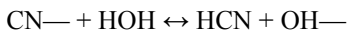
Поскольку первая константа диссоциации кислоты всегда больше второй, то первая константа гидролиза всегда больше, чем константа вторая гидролиза, так как первая константа диссоциации основания всегда больше второй

$$K_{г1} > K_{г2}$$

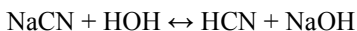
Отсюда следует, что по первой ступени, гидролиз всегда будет протекать в большей степени, чем по второй. Этому также способствуют ионы, которые образуются при гидролизе по первой ступени, они приводят к подавлению гидролиза по второй ступени, смещая равновесие влево.

Сравнивая величины $K_{г}$ и $K_{осн}$ можно качественно определить pH среды. Так, если $K_{г}$ намного больше $K_{осн}$, то среда сильноокислая, при $K_{г}$ намного меньшей $K_{осн}$ — среда слабоокислая, а если $K_{г}$ и $K_{осн}$ сопоставимы, то — среднеокислая.

Соль, образованная сильным основанием и слабой кислотой такое соединение в растворе образует слабополяризующие катионы и среднеполяризующие анионы. Гидролиз протекает по аниону, и в его результате создается щелочная среда, $\text{pH} > 7$:



$\text{Na}^+ + \text{HOH} \leftrightarrow$ реакция практически не идет

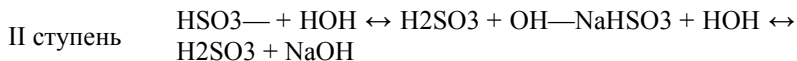


Константа гидролиза и константа диссоциации кислоты связаны зависимостью:

$$K_{\Gamma} = K_{\text{H}_2\text{O}}/K_{\text{к-ты}}$$

Т.е. гидролиз соли протекает тем полнее, чем слабее образующая эту соль, кислота.

Возможен гидролиз соли, образованной слабой многоосновной кислотой и сильным основанием. В этом случае гидролиз протекает по ступеням:



В этом случае, константа гидролиза по первой и второй ступеням определяется соотношениями:

$$K_{\Gamma 1} = K_{\text{H}_2\text{O}}/K_{\text{к-ты}2}$$

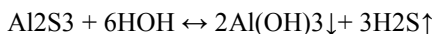
$$K_{\Gamma 2} = K_{\text{H}_2\text{O}}/K_{\text{к-ты}1}$$

Следует помнить, что гидролиз по второй ступени протекает в ничтожно малой степени.

Сравнивая величины K_{Γ} и $K_{\text{к-ты}}$, можно качественно определить pH среды. Так, если K_{Γ} намного больше $K_{\text{к-ты}}$, то среда сильнощелочная, при K_{Γ} намного меньшей $K_{\text{к-ты}}$ — среда слабощелочная, а если K_{Γ} и $K_{\text{к-ты}}$ сопоставимы, то — среднещелочная.

Соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой Та-

кие соли, при ионизации образуют среднеполяризующие катионы и анионы, поэтому гидролиз возможен как по катиону, так и по аниону. При этом относительная сила образовавшихся кислоты и основания, будут влиять на характер среды (слабокислая или слабощелочная, $\text{pH} \approx 7$). Такого типа гидролиз протекает особо полно, обычно с образованием малорастворимого вещества:



Константу гидролиза можно рассчитать, зная константы диссоциации кислоты и основания с помощью следующего соотношения:

$$K_{\text{г}} = K_{\text{H}_2\text{O}} / (K_{\text{к-ты}} \cdot K_{\text{осн}})$$

3. Влияние различных факторов на гидролиз солей

1. Природа соли. Это видно из выражения для константы гидролиза.

2. Концентрация соли и продуктов реакции. В соответствии с принципом Ле-Шателье, равновесие должно смещаться вправо, при этом увеличивается концентрация ионов водорода (или гидроксид-ионов), что приводит к уменьшению степени гидролиза.

3. Температура. Известно, что гидролиз притекает с поглощением теплоты (эндотермическая реакция), поэтому согласно принципу ЛеШателье, при увеличении температуры равновесие сдвигается вправо, что ведет к росту степени гидролиза.

Контрольные вопросы:

1. Что такое гидролиз солей?
2. Назовите количественные величины, характеризующие гидролиз.
3. Приведите примеры гидролиза солей, четырех типов.
4. Перечислите факторы, влияющие на гидролиз солей.

Тема 9. Классификация неорганических соединений и их свойства

Вопросы:

1. Оксиды и их свойства
2. Кислоты и их свойства
3. Соли и их свойства
4. Основания и их свойства

I. Вопрос

Оксиды и их свойства

Понятие оксиды включает бесконечное разнообразие веществ: жидкие, например оксид водорода, или вода; твердые, например оксид кремния — песок и множество разновидностей кварца, среди которых халцедон и аметист, горный хрусталь и морион; газообразные, например оксиды углерода — углекислый и угарный газы.

По своим химическим свойствам все оксиды подразделяются на солеобразующие к несолеобразующие.

Несолеобразующими оксидами называются такие оксиды, которые не взаимодействуют ни с кислотами, ни со щелочами и не образуют солей. Несолеобразующих оксидов немного, в их состав входят элементы — неметаллы, например: оксиды азота (I и II), оксид углерода (II) — CO и некоторые другие.

Солеобразующими называются такие оксиды, которые взаимодействуют с кислотами или основаниями и образуют при этом соль и воду. Среди солеобразующих оксидов различают оксиды основные и кислотные. Основные оксиды — это такие оксиды, которым соответствуют основания.

Например.

CuO соответствует Cu(OH)_2

Na_2O — NaOH

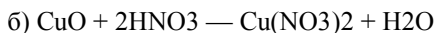
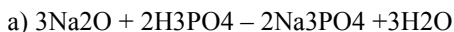
Cu_2O — CuOH и т.д.

К основным оксидам относятся оксиды металлов с небольшими степенями окисления (+1 и +2), то есть оксиды металлов главных подгрупп I и II группы Периодической системы, HgO. MnO и некоторые другие. Все основные оксиды представляют собой твердые вещества.

Типичные реакции основных оксидов

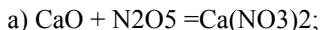
1. Основной оксид + кислота → соль + вода.

(Реакция обмена)



2. Основной оксид + кислотный оксид → соль,

(Реакция соединения)

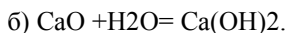
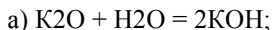


г°



3. Основной оксид + вода → щелочь.

(Реакция соединения)



Эта реакция протекает только в том случае, если образуется растворимое основание — щелочь, поэтому

$\text{CuO} + \text{H}_2\text{O} \neq$ так как $\text{Cu}(\text{OH})_2$ — нерастворимое основание.

Кислотные оксиды — это такие оксиды, которым соответствуют кислоты. К кислотным оксидам относятся оксиды неметаллов:

N_2O_3 соответствует HNO_2

N_2O_5 - HNO_3

SO_2 - H_2SO_3

SO_3 - H_2SO_4

SiO_2 - H_2SiO_3

CO_2 - H_2CO_3

P_2O_5 - H_3PO_4

а также оксиды металлов с большим значением степеней окисления, например:

+6

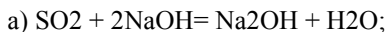
CrO_3 соответствует H_2CrO_4

+7

Mn_2O_7 - HMnO_4

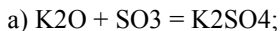
Типичные реакции кислотных оксидов

**1. Кислотный оксид + основание → соль + вода,
(реакция обмена)**



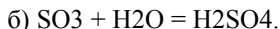
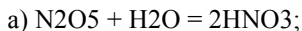
2. Кислотный оксид + основной оксид + соль.

(реакция соединения)





**3. Кислотный оксид + вода → кислота.
(реакция соединения)**



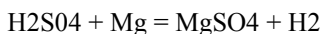
Однако эта реакция возможна только в том случае, если кислотный оксид растворим в воде. А если взять оксид кремния (IV), то реакция практически не пойдет.

2. Вопрос

Кислоты и их свойства

Слова "кислота" и "кислый" не зря имеют общий корень. Растворы всех кислот на вкус кислые. Это не означает, что раствор любой кислоты можно пробовать на язык - среди них встречаются очень едкие и даже ядовитые. Но такие кислоты как уксусная (содержится в столовом уксусе), яблочная, лимонная, аскорбиновая (витамин С), щавелевая и некоторые другие (эти кислоты содержатся в растениях) знакомы вам именно своим кислым вкусом. **Кислота** - это сложное вещество, в молекуле которого имеется один или несколько атомов водорода и кислотный остаток.

Свойства кислот определяются тем, что они способны заменять в своих молекулах атомы водорода на атомы металлов. Например:



Кислоты классифицируют по таким признакам: а) по наличию или отсутствию кислорода в молекуле и б) по числу атомов водорода.

По первому признаку кислоты делятся на кислотосодержащие и бескислотные

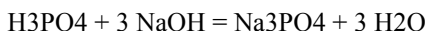
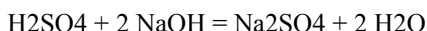
Кислородсодержащие кислоты	Бескислородные кислоты
H_2SO_4 серная кислота	HF фтороводородная кислота
H_2SO_3 сернистая кислота	HCl хлороводородная кислота (соляная кислота)
HNO_3 азотная кислота	HBr бромоводородная кислота
H_3PO_4 фосфорная кислота	HI иодоводородная кислота
H_2CO_3 угольная кислота	H_2S сероводородная кислота
H_2SiO_3 кремниевая кислота	

По количеству атомов водорода, способных замещаться на ме-

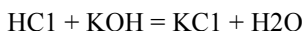
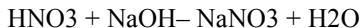
талл, все кислоты делятся на одноосновные (с одним атомом водорода), двухосновные (с 2 атомами Н) и трехосновные (с 3 атомами Н)

К И С Л О Т Ы		
Одноосновные	Двухосновные	Трехосновные
HNO ₃ азотная	H ₂ SO ₄ серная	H ₃ PO ₄
HF фтороводородная	H ₂ SO ₃ сернистая	фосфорная
HCl хлороводородная	H ₂ S сероводородная	
HBr бромоводородная	H ₂ CO ₃ угольная	
HI иодоводородная	H ₂ SiO ₃ кремниевая	

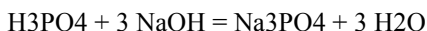
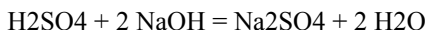
Двухосновная кислота требует для своей нейтрализации уже "два основания", а трехосновная - "три основания":



Термин "одноосновная кислота" возник потому, что для нейтрализации одной молекулы такой кислоты требуется "одно основание", т.е. одна молекула какого-либо простейшего основания типа NaOH или KOH:



Двухосновная кислота требует для своей нейтрализации уже "два основания", а трехосновная - "три основания":



Рассмотрим важнейшие химические свойства кислот.

1. Действие растворов кислот на индикаторы. Практически все кислоты (кроме кремниевой) хорошо растворимы в воде. Растворы кислот в воде изменяют окраску специальных веществ - *индикаторов*. По окраске индикаторов определяют присутствие кислоты. Индикатор *лакмус* окрашивается растворами *кислот* в *красный* цвет, индикатор *метиловый оранжевый* - тоже в *красный* цвет.

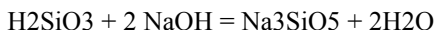
Индикаторы представляют собой вещества сложного строения.

В растворах оснований и в нейтральных растворах они имеют иную окраску, чем в растворах кислот. Об индикаторах мы более подробно расскажем в следующем параграфе на примере их реакций с основаниями.

2. Взаимодействие кислот с основаниями. Эта реакция, как вы уже знаете, называется реакцией нейтрализации. Кислота реагирует с основанием с образованием соли, в которой всегда в неизменном виде обнаруживается кислотный остаток. Вторым продуктом реакции нейтрализации обязательно является вода. Например:

кислота		основание	=	соль		вода
H ₂ SO ₄	+	Ca(OH) ₂	=	CaSO ₄	+	2 H ₂ O
H ₃ PO ₄	+	Fe(OH) ₃	=	FePO ₄	+	3H ₂ O
2 H ₃ PO ₄	+	3 Ca(OH) ₂	=	Ca ₃ (PO ₄) ₂	+	6H ₂ O

Для реакций нейтрализации достаточно, чтобы хотя бы одно из реагирующих веществ было растворимо в воде. Поскольку практически все кислоты растворимы в воде, они вступают в реакции нейтрализации не только с растворимыми, но и с нерастворимыми основаниями. Исключением является кремниевая кислота, которая плохо растворима в воде и поэтому может реагировать только с растворимыми основаниями - такими как NaOH и KOH:



3. Взаимодействие кислот с основными оксидами. Поскольку основные оксиды - ближайшие родственники оснований - с ними кислоты также вступают в реакции нейтрализации.

кислота		оксид	=	соль		вода
2HCl	+	CaO	=	CaCl ₂	+	H ₂ O
2 H ₃ PO ₄	+	Fe ₂ O ₃	=	2 FePO ₄	+	3 H ₂ O

Как и в случае реакций с основаниями, с основными оксидами кислоты образуют соль и воду. Соль содержит кислотный остаток той кислоты, которая использовалась в реакции нейтрализации.

Например, фосфорную кислоту используют для очистки железа от ржавчины (оксидов железа). Фосфорная кислота, убирая с поверхности металла его оксид, с самим железом реагирует очень медленно. Оксид железа превращается в растворимую соль FePO₄, которую

смывают водой вместе с остатками кислоты.

4. Взаимодействие кислот с металлами. Как мы видим из предыдущего примера, для взаимодействия кислот с металлом должны выполняться некоторые условия (в отличие от реакций кислот с основаниями и основными оксидами, которые идут практически всегда). Во-первых, металл должен быть достаточно активным (реакционно-способным) по отношению к кислотам. Например, золото, серебро, медь, ртуть и некоторые другие металлы с выделением водорода с кислотами не реагируют. Такие металлы как натрий, кальций, цинк - напротив - реагируют очень активно с выделением газообразного водорода и большого количества тепла.

кислота		металл		соль		
HCl	+	Hg	=	не образуется		
2HCl		2 Na	=	2 NaCl	+	H ₂
H ₂ SO ₄	+	Zn	=	ZnSO ₄	+	H ₂

По реакционной способности в отношении кислот все металлы располагаются в *ряд активности металлов* (табл. 8-3). Слева находятся наиболее активные металлы, справа – неактивные. Чем левее находится металл в ряду активности, тем интенсивнее он взаимодействует с кислотами. Табл. 8-3. Ряд активности металлов.

Металлы, которые вытесняют водород из кислот	Металлы, которые не вытесняют водород из кислот
K BaCaNaMgAlMnZnCrFeNiSnPb (H)	CuHgAgPtAu самые неактивные металлы

Во-вторых, кислота должна быть достаточно *сильной*, чтобы реагировать даже с металлом из левой части табл. 8-3. Под силой кислоты понимают ее способность отдавать ионы водорода H⁺.

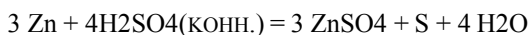
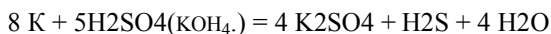
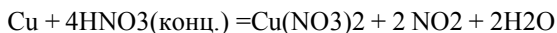
Например, кислоты растений (яблочная, лимонная, щавелевая и т.д.) являются *слабыми* кислотами и очень медленно реагируют с такими металлами как цинк, хром, железо, никель, олово, свинец (хотя с основаниями и оксидами металлов они способны реагировать).

С другой стороны, такие *сильные* кислоты как серная или соляная (хлороводородная) способны реагировать со всеми металлами из левой части табл. 8-3. В связи с этим существует еще одна классификация кислот - по силе. В таблице 8-4 в каждой из колонок сила кислот уменьшается сверху вниз. Таблица 8-4. Классификация кислот на

сильные и слабые кислоты.

Сильные кислоты	Слабые кислоты
HИодоводородная	HF фтороводородная
HВбромоводородная	H3PO4 фосфорная
HCлороводородная	H2SO3 сернистая
H2SO4 серная	H2S сероводородная
HNO3 азотная	H2CO3 угольная
	H2SiO3 кремниевая

** Следует помнить, что в реакциях кислот с металлами есть одно важное исключение. При взаимодействии металлов с *азотной кислотой* водород не выделяется. Это связано с тем, что азотная кислота содержит в своей молекуле сильный окислитель - азот в степени окисления +5. Поэтому с металлами в первую очередь реагирует более активный окислитель N^{+5} , а не H^+ , как в других кислотах. Выделяющийся все же в каком-то количестве водород немедленно окисляется и не выделяется в виде газа. Это же наблюдается и для реакций *концентрированной серной кислоты*, в молекуле которой сера S^{+6} также выступает в роли главного окислителя. Состав продуктов в этих окислительно-восстановительных реакциях зависит от многих факторов: активности металла, концентрации кислоты, температуры. Например:



Есть металлы, которые реагируют с *разбавленными* кислотами, но не реагирует с концентрированными (т.е. *безводными*) кислотами - серной кислотой и азотной кислотой. Эти металлы - Al, Fe, Cr, Ni и некоторые другие - при контакте с безводными кислотами сразу же покрываются продуктами окисления (пассивируются). Продукты окисления, образующие прочные пленки, могут растворяться в водных растворах кислот, но нерастворимы в кислотах концентрированных.

Это обстоятельство используют в промышленности. Например, концентрированную серную кислоту хранят и перевозят в железных бочках.

3. Вопрос

Соли и их свойства

Соли-сложные вещества, состоящие из атома металла, или иона аммония NH_4^+ и кислотного остатка(иногда содержит водород)



НАЗВАНИЯ НЕКОТОРЫХ СОЛЕЙ.

Кислотный остаток (анион)	Название соли
Cl^-	хлорид
F^-	фторид
NO_3^-	нитрат
NO_2^-	нитрит
S^{2-}	сульфид
SO_3^{2-}	сульфит
SO_4^{2-}	сульфат
CO_3^{2-}	карбонат
SiO_3^{2-}	силикат
PO_4^{3-}	фосфат
CN^-	цианид
NCS^-	тиоционат
ClO^-	гипохлорит
ClO_2^-	хлорит
ClO_3^-	хлорат
ClO_4^-	перхлорат

ПОЛУЧЕНИЕ.

1.С использованием металлов	металл+неметалл	$\text{Mg} + \text{Cl}_2 = \text{MgCl}_2$
	металл+кислота	$\text{Zn} + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2 \uparrow$
2.С использованием оксидов	металл+соль	$\text{Fe} + \text{CuSO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{Cu}$
	основной оксид+кислота	$\text{CaO} + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
	кислотный оксид+основание	$\text{CO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
	кислотный+основной оксиды	$\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$
	основной+амфотерный оксиды	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} = \text{Ca}(\text{AlO}_2)_2$
3.Реакция нейтрализации	кислота+основание	$\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
4.Из солей	соль+соль	$\text{AgNO}_3 + \text{NaCl} = \text{AgCl} \downarrow + \text{NaNO}_3$
	соль+щелочь	$\text{CuSO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$
	соль+кислота	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$
Кислые соли получают такими же способами, что и средние, но при других мольных соотношениях(при избытке кислоты)		
$\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$		
Основные соли образуются при взаимодействии некоторых солей со щелочами (при избытке щелочи)		
$\text{ZnCl}_2 + \text{NaOH} = \text{ZnOHCl} \downarrow + \text{NaCl}$		

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.

Оли-твердые кристаллические вещества. Многие вещества имеют высокие температуры плавления и кипения. По растворимости делятся на 100% растворимые и нерастворимые.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.

Разложение при прокаливании	$\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$
Соль+металл	$\text{Fe} + \text{CuSO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{Cu}$
Соль+соль	$\text{AgNO}_3 + \text{NaCl} = \text{AgCl} \downarrow + \text{NaNO}_3$
Соль+щелочь	$\text{CuSO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Cu(OH)}_2 \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$
Соль+кислота	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$

ИДРОЛИЗ СОЛЕЙ.

Идролиз солей- взаимодействие солей с водой, приводящее к присоединению протона H^+ молекулы воды к аниону кислотного остатка или гидроксогруппы OH^- к катиону металла. Гидролизу подвергаются соли, образованные катионами, соответствующими слабым основаниям, или анионами, соответствующими слабым кислотам.

Соль образована слабым основанием и сильной кислотой	Соль образована сильным основанием и слабой кислотой/кислотой
$\text{CuCl}_2 = \text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^-$ $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuOH}^+ + \text{H}^+$ образуется слабодиссоциируемый катион CuOH^+ . среда в растворе кислая. $\text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuOHCl} + \text{HCl}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ образуется слабодиссоциируемый анион HCO_3^- . среда в растворе щелочная. $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NaHCO}_3 + \text{NaOH}$
Соль образована слабой кислотой и слабым основанием	
$(\text{NH}_4)_2\text{S} = 2\text{NH}_4^+ + \text{S}^{2-}$ $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$ $\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{OH}^-$ образуется слабодиссоциированный анион HS^- и катион NH_4^+ . среда в растворе аммиачная.	$\text{Al}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al(OH)}_3 \downarrow + 3\text{H}_2\text{S} \uparrow$ Данная реакция гидролиза необратима, т.к. образуется осадок Al(OH)_3 и выделяется сероводород H_2S

4. Вопрос

Основания и их свойства

Основания - сложные вещества, состоящие из атома металла и одной или нескольких гидроксильных групп. Общая формула оснований Me(OH)_n . Основания (с точки зрения теории электролитической диссоциации) - это электролиты, диссоциирующие при растворении в воде с образованием катионов металла и гидроксид-ионов OH^- .

Классификация. По растворимости в воде основания делят на *щелочи* (растворимые в воде основания) и *нерастворимые в воде основания*. Щелочи образуют щелочные и щелочно-земельные металлы, а также некоторые другие элементы-металлы. По кислотности (числу

ионов OH^- , образующихся при полной диссоциации, или количеству ступеней диссоциации) основания подразделяют на *однокислотные* (при полной диссоциации получается один ион OH^- ; одна ступень диссоциации) *многокислотные* (при полной диссоциации получается больше одного иона OH^- ; более одной ступени диссоциации). Среди многокислотных оснований различают *двухкислотные* (например, $\text{Sn}(\text{OH})_2$), *трехкислотные* ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) и *четырёхкислотные* ($\text{Th}(\text{OH})_4$). Однокислотным является, например, основание KOH .

Выделяют группу гидроксидов, которые проявляют химическую двойственность. Они взаимодействуют как с основаниями, так и с кислотами.

Это амфотерные гидроксиды (см. таблицу 1).

Таблица 1 - Амфотерные гидроксиды

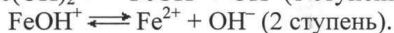
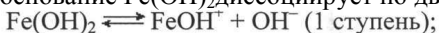
Амфотерный гидроксид (основная и кислотная форма)	Кислотный остаток и его валентность	Комплексный ион
$\text{Zn}(\text{OH})_2 / \text{H}_2\text{ZnO}_2$	ZnO_2 (II)	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$
$\text{Al}(\text{OH})_3 / \text{HAlO}_2$	AlO_2 (I)	$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$
$\text{Be}(\text{OH})_2 / \text{H}_2\text{BeO}_2$	BeO_2 (II)	$[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$
$\text{Sn}(\text{OH})_2 / \text{H}_2\text{SnO}_2$	SnO_2 (II)	$[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$
$\text{Pb}(\text{OH})_2 / \text{H}_2\text{PbO}_2$	PbO_2 (II)	$[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$
$\text{Fe}(\text{OH})_3 / \text{HFeO}_2$	FeO_2 (I)	$[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{3-}$
$\text{Cr}(\text{OH})_3 / \text{HCrO}_2$	CrO_2 (I)	$[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$

Физические свойства. Основания - твердые вещества различных цветов и различной растворимости в воде.

Химические свойства оснований

1) *Диссоциация:* $\text{KOH} + n\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{K}^+ m\text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- d\text{H}_2\text{O}$ или сокращенно: $\text{KOH} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{OH}^-$.

Многокислотные основания диссоциируют по нескольким ступеням (в основном диссоциация протекает по первой ступени). Например, двухкислотное основание $\text{Fe}(\text{OH})_2$ диссоциирует по двум ступеням:



2) *Взаимодействие с индикаторами* (щелочи окрашивают фиолетовый лакмус в синий цвет, метилоранж - в желтый, а фенолфталеин - в малиновый):



3) *Разложение с образованием оксида и воды* (см. таблицу 2). Гидроксиды щелочных металлов устойчивы к нагреванию (плавятся без разложения). Гидроксиды щелочно-земельных и тяжелых металлов обычно легко разлагаются. Исключение составляет $\text{Ba}(\text{OH})_2$, у которого $t_{\text{разл}}$ достаточно высока (примерно 1000 °C).

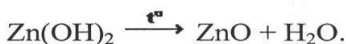
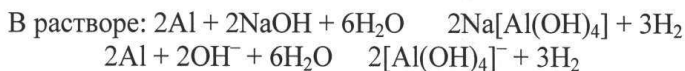


Таблица 2 - Температуры разложения некоторых гидроксидов металлов

Гидроксид	$t_{\text{разл}}, ^\circ\text{C}$	Гидроксид	$t_{\text{разл}}, ^\circ\text{C}$	Гидроксид	$t_{\text{разл}}, ^\circ\text{C}$
LiOH	925	Cd(OH) ₂	130	Au(OH) ₃	150
Be(OH) ₂	130	Pb(OH) ₂	145	Al(OH) ₃	>300
Ca(OH) ₂	580	Fe(OH) ₂	150	Fe(OH) ₃	500
Sr(OH) ₂	535	Zn(OH) ₂	125	Bi(OH) ₃	100
Ba(OH) ₂	1000	Ni(OH) ₂	230	In(OH) ₃	150

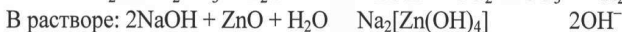
4) *Взаимодействие щелочей с некоторыми металлами* (например, Al и Zn):



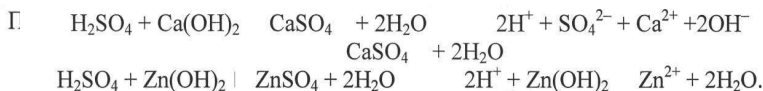
5) *Взаимодействие щелочей с неметаллами:*



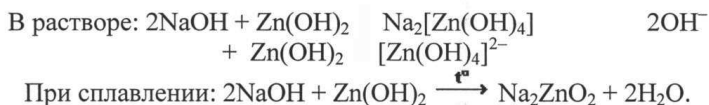
6) *Взаимодействие щелочей с кислотными и амфотерными оксидами:*



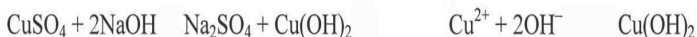
7) *Взаимодействие оснований с кислотами:*



8) Взаимодействие щелочей с амфотерными гидроксидами (см. таблицу 1):

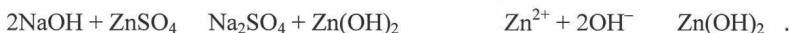


9) Взаимодействие щелочей с солями. В реакцию вступают соли, которым соответствует нерастворимое в воде основание:



Получение. Нерастворимые в воде основания получают путем взаимодействия соответствующей соли со щелочью:

Щелочи получают:



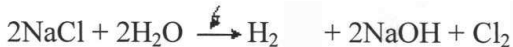
1. Взаимодействием оксида металла с водой:



2) Взаимодействием щелочных и щелочно-земельных металлов с водой:



3) Электролизом растворов солей:



4) Обменным взаимодействием гидроксидов щелочно-земельных металлов с некоторыми солями. В ходе реакции должна обязательно получаться нерастворимая соль.



Контрольные вопросы:

1. Дать определение оксидам.
2. Дать определение основаниям.
3. Дать определение кислотам.

4. Какие вещества относятся к солям.
5. Какие вещества называют пероксидами.

Тема 10. Химические реакции

Вопросы:

1. Введение
2. Общие понятия о химической реакции
3. Классификация химических реакций

1. Вопрос

Введение

Химические реакции - процессы образования веществ и химических соединений протекающие с изменением электронных оболочек. В переводе с латыни «реакция» означает «противодействие, отпор, ответное действие». Следовательно, термин химическая реакция можно понимать как ответное действие вещества на воздействие извне других веществ и физических факторов - тепла, давления, излучения.

Но под такое определение подпадают и физические процессы: плавление, кипение, замерзание и другие. Поэтому следует уточнить, что химическая реакция - это такое изменение вещества, при котором разрываются старые и образуются новые связи между атомами.

Актуальность работы состоит в том, что в химических процессах (химических реакциях) получают новые вещества с отличными от реагентов свойствами, но никогда не образуются атомы новых элементов. В атомах же участвующих в реакции элементов обязательно происходят видоизменения электронной оболочки.

В ядерных реакциях происходят изменения в атомных ядрах всех участвующих элементов, что приводит к образованию атомов новых элементов.

С помощью химических реакций можно получать практически важные вещества, которые в природе находятся в ограниченных количествах, например азотные удобрения, либо вообще не встречаются по каким-либо причинам, например сульфамиды и другие синтетические лекарственные препараты, полиэтилен и другие пластмассы.

Химия позволяет синтезировать новые, неизвестные природе вещества, необходимые для жизнедеятельности человека.

Вместе с тем интенсивное химическое воздействие на окружающую среду и на протекающие природные процессы может привести к

нарушению установившихся естественных химических циклов, что делает актуальной экологическую проблему (загрязнение окружающей среды) и усложняет задачу рационального использования природных ресурсов и сохранения естественной среды обитания на Земле.

2. Вопрос

Общие понятия о химической реакции

Химические реакции - динамические процессы, вызванные электрическим притяжением между участками молекул реагирующих веществ имеющих разный знак заряда, связанные либо с изменением строения электронных оболочек, либо с их трансформацией в новую электронную оболочку продукта реакции.

Все химические и большинство физических свойств веществ зависят от строения электронных оболочек, составляющих их атомов, а химическое соединение тем и отличается от физической смеси, что в нём часть электронов обобществлена; они образуют химические связи между атомами. Поэтому важным свойством химических соединений, отличающим их от механических смесей, является однородность. Состав химического соединения записывают в виде химических формул, а взаимное расположение атомов изображают при помощи структурных формул. Некоторые простые вещества тоже можно рассматривать как химические соединения, если их атомы связаны ковалентными связями в молекулы, как, например, кислород O_2 , озон O_3 , графит и алмаз, и тому подобное. В этих соединениях существенное влияние на свойства вещества оказывает не только состав, но и взаимное расположение атомов, а также тип соединяющих их связей.

Химические соединения образуются либо при взаимодействии простых веществ, либо в результате химических реакций других соединений. Образование химических соединений всегда сопровождается выделением или поглощением энергии. Не обязательно теплоты - так, в аккумуляторах и гальванических элементах (старых батарейках) образование химических соединений сопровождается возникновением электродвижущей силы, а в ракетном двигателе большая часть энергии, выделяющейся при образовании химических соединений топлива с окислителем, превращается в механическую энергию движения ракеты.

Почему же, при образовании химических соединений происходит поглощение или выделение энергии? Общая теория взаимодействий описывает процесс образования химических соединений, как результат электрического взаимодействия атомов или молекул. Атомы и молекулы представляют собой совокупность изменяющихся про-

странственно направленных электрических сил.

При образовании химического соединения, происходящего в результате процесса электрического притяжения разно заряженных зон атома или молекулы, происходят изменения в расположении электронов относительно ядер атомов. Чем больше степень изменения электронной оболочки, произошедшая в результате реакции тем больше величина энергии, необходимой для того, чтобы реакция произошла, или выделяющейся в результате такой реакции.

Если расположение электронов в продуктах реакции является менее энергетическим, по сравнению с исходными продуктами, то есть электроны располагаются ближе к ядру или более правильно (симметрично), то энергия выделяется (чаще всего в виде теплоты). В противном случае энергия электронов должна возрасти, то есть для проведения реакции образования химического соединения необходимо затратить энергию. Так как практически никогда суммарная энергия электронов в результате реакции не остаётся прежней, то и процессы образования химических соединений сопровождаются выделением или поглощением энергии.

3. Вопрос

Классификация химических реакций

По тепловому эффекту	Эзотермические - протекают с выделением энергии $4P + 5O_2 = 2P_2O_5 + Q$; $CH_4 + 2O_2 > CO_2 + 2H_2O + Q$
	Эндотермические - протекают с поглощением энергии $Cu(OH)_2 + CuO + H_2O - Q$; $C_8H_{18} + C_8H_{16} + H_2 - Q$
По числу и составу исходных и образовавшихся веществ	Реакции разложения - из одного сложного вещества образуется несколько более простых: $CaCO_3 > CaO + CO_2$ $C_2H_5OH > C_2H_4 + H_2O$
	Реакции соединения - из нескольких простых или сложных веществ образуется одно сложное: $2H_2 + O_2 > 2H_2O$ $C_2H_4 + H_2 > C_2H_6$
	Реакции замещения - атомы простого вещества замещают атомы одного из элементов в сложном веществе: $Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2$ $CH_4 + Cl_2 > CH_3Cl + HCl$
	Реакции обмена - два сложных вещества обмениваются составными частями: $AgNO_3 + HCl = AgCl + HNO_3$ $HCOOH + CH_3OH > HCOOCH_3 + H_2O$

По агрегатному состоянию реагирующих веществ	Гетерогенные - исходные вещества и продукты реакции находятся в разных агрегатных состояниях: $Fe_{(T)} + CuCl_{2(p-p)} > Cu_{(T)} + FeCl_{2(p-p)}$ $2Na_{(T)} + 2C_2H_5OH_{(ж)} > 2C_2H_5ONa_{(p-p)} + Na_{2O}$
	Гомогенные - исходные вещества и продукты реакции находятся в одном агрегатном состоянии: $Na_{2O} + Cl_{2(г)} = 2HCl_{(г)}$ $C_2H_5OH_{(ж)} + CH_3COOH_{(ж)} > CH_3COOC_2H_5 + H_2O_{(ж)}$
По наличию катализатора	Каталитические $2H_2O_2 \xrightarrow{2H_2O + O_2} 2C_2H_4 + H_2 + C_2H_4$
	Некаталитические $S + O_2 \rightarrow SO_2$ $C_2H_2 + 2Cl_2 > C_2H_2Cl_4$
По направлению	Необратимые - протекают в данных условиях только в одном направлении: $H_2SO_4 + BaCl_2 > BaSO_4 + 2HCl$ $CH_4 + 2O_2 > CO_2 + 2H_2O$
	Обратимые - протекают в данных условиях одновременно в двух противоположных направлениях: $3H_2 + N_2 \rightleftharpoons 2NH_3$; $C_2H_4 + H_2 \rightleftharpoons C_2H_6$
По изменению степени окисления атомов элементов	Окислительно-восстановительные - реакции , идущие с изменением степени окисления: $Fe^0 + 2H^{+1}Cl^{-1} > Fe^{2+}Cl_2^{-1} + H_2^0$ $H_2 + O_2 > 2H_2O$
	Неокислительно-восстановительные - реакции, идущие без изменения степени окисления: $S^{+4}O_4^{-2} + H_2O > H_2^{+1}S^{+4}O_4^{-2}$ $CH_3NH_2 + HCl > (CH_3NH_3)Cl$

Контрольные вопросы:

1. Дайте определение химической реакции?
2. Выделите признаки и условия химических реакций?
3. Для чего нужны коэффициенты в уравнениях реакций?
4. Как делятся химические реакции по тепловому эффекту?
5. Какие реакции называются эндотермическими?
6. Как называются реакции экзотермическими?
7. Как делятся химические реакции по числу и составу и сходных

и образующихся веществ

8. Дайте понятие реакции разложения
9. Дайте понятие реакции соединения
10. Дайте понятие реакции замещение
11. Дайте понятие реакции обмена

Тема11. Металлы

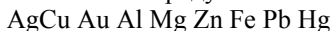
Вопросы

1. Характеристика элемента-металла
2. Характеристика простого вещества
3. Химические свойства металлов
4. Получение металлов
5. Применение металлов
6. Защита металлов от коррозии

1. Вопрос

Характеристика элемента-металла

Металлы - это элементы, проявляющие в своих соединениях только положительные степени окисления, и в простых веществах которые имеют металлические связи. Металлическая кристаллическая решетка - решетка, образованная нейтральными атомами и ионами металлов, связанными между собой свободными электронами. У металлов в узлах кристаллической решетки находятся атомы и положительные ионы. Электроны, отданные атомами, находятся в общем владении атомов и положительных ионов. Такая связь называется металлической. Для металлов наиболее характерны следующие физические свойства: металлический блеск, твердость, пластичность, ковкость и хорошая проводимость тепла и электричества. Теплопроводность и электропроводность уменьшается в ряду металлов:



Многие металлы широко распространены в природе. Так, содержание некоторых металлов в земной коре следующее: алюминия — 8,2%; железа — 4,1%; кальция -- 4,1%; натрия — 2,3%; магния — 2,3%; калия - 2,1%; титана -- 0,56%.

Большое количество натрия и магния содержится в морской воде: ~ 1,05%, — 0,12%.

В природе металлы встречаются в различном виде:

-- в самородном состоянии: серебро , золото , платина , медь , иногда ртуть

-- в виде оксидов: магнетит Fe_3O_4 , гематит Fe_2O_3 и др.
 -- в виде смешанных оксидов: каолин $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$,
 алунит $(Na,K)_2O \cdot AlO_3 \cdot 2SiO_2$ и др.
 -- различных солей:
 сульфидов: галенит PbS , киноварь HgS ,
 хлоридов: сильвин KCl , галит $NaCl$, сильвинит $KCl \cdot NaCl$, карналлит
 $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, сульфатов: барит $BaSO_4$, ангидрид $CaSO_4$
 фосфатов: апатит $Ca_3(PO_4)_2$, карбонатов: мел, мрамор $CaCO_3$, магне-
 зит $MgCO_3$. Многие металлы часто сопутствуют основным природным
 минералам: скандий входит в состав оловянных, вольфрамовых руд,
 кадмий — в качестве примеси в цинковые руды, ниобий и тантал ~ в
 оловянные. Железным рудам всегда сопутствуют марганец, никель,
 кобальт, молибден, титан, германий, ванадий.

2. Вопрос

Характеристика простого вещества

Таблица 1. Сравнение характеристик простых веществ - металлов и неметаллов

Линии сравнения	Металлы	Неметаллы
Кол-во в ПСХЭ Д.И. Менделеева	87	22
Агрегатное состояние	Твердые вещества (Ис- ключение- ртуть).	Агрегатное состояние (газы, твердые вещества, жидкие - бром)
Металлический блеск	Металлический блеск.	Металлическим блеском не обладают (исключение - йод, углерод-графит)
Электро- и теплопровод- ность	Хорошие проводники тока и тепла.	Изоляторы (углерод, кремний - проводники)
Ковкость и пластичность	Ковкие, пластичные	Хрупкие

3. Вопрос

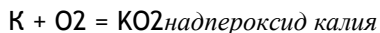
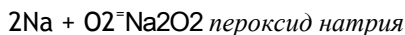
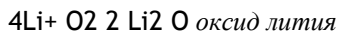
Химические свойства металлов

На внешнем электронном уровне у большинства металлов не-
 большое количество электронов (1-3), поэтому они в большинстве
 реакций выступают как восстановители (то есть «отдают» свои элек-
 троны).

Реакции с простыми веществами

С кислородом реагируют все металлы, кроме золота, платины.

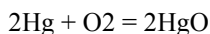
Реакция с серебром происходит при высоких температурах, но оксид серебра(II) практически не образуется, так как он термически неустойчив. В зависимости от металла на выходе могут оказаться оксиды, пероксиды, надпероксиды:



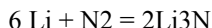
Чтобы получить из пероксида оксид, пероксид восстанавливают металлом:



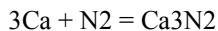
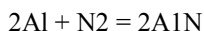
Со средними и малоактивными металлами реакция происходит при нагревании:



$2\text{Cu} + \text{O}_2 = 2\text{CuO}$ - Металлы реагируют с азотом, образуя нитриды:



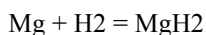
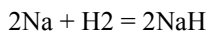
При нагревании:



Железо взаимодействует с серой при нагревании, образуя сульфид:

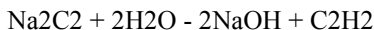
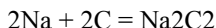
$\text{Fe} + \text{S} = \text{FeS}$ - Металлы реагируют с водородом и образуются гидриды.

В реакциях металл выступает как восстановитель, степень окисления водорода -1:



Активные металлы в реакции с углеродом образуют ацетилениды или метаниды. Ацетилениды при взаимодействии с водой дают ацетилен,

метаниды—метан.

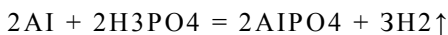
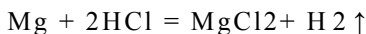


Взаимодействие кислот с металлами

С кислотами металлы реагируют по-разному. Металлы, стоящие в электрохимическом ряду активности металлов (ЭРАМ) до водорода, взаимодействуют практически со всеми кислотами.

Взаимодействие неокисляющих кислот с металлами, стоящими в электрическом ряду активности металлов до водорода

Происходит реакция замещения, которая также является окислительно-восстановительной:

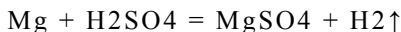


Взаимодействие серной кислоты H_2SO_4 с металлами

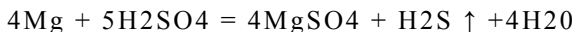
Окисляющие кислоты могут взаимодействовать и с металлами, стоящими в ЭРАМ после водорода:



Очень разбавленная кислота реагирует с металлом по классической схеме:

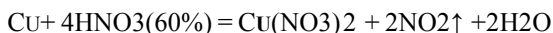


При увеличении концентрации кислоты образуются различные продукты:



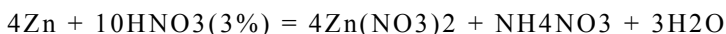
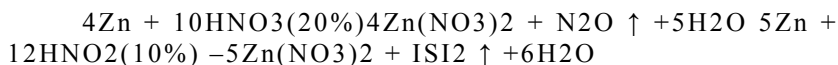
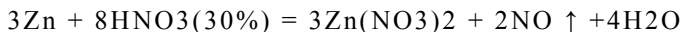
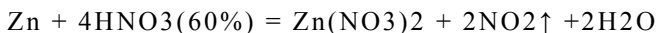
Реакции для азотной кислоты (HNO_3)

Продукты взаимодействия железа HNO_3 разной концентрации





При взаимодействии с активными металлами вариантов реакций ещё больше:



4. Вопрос

Получение металлов

Большинство металлов встречаются в природе в составе соединений, в которых металлы находятся в положительной степени окисления M^{+n} , значит для того чтобы их получить в виде M^0 , необходимо провести процесс восстановления.

Получением металлов из их соединений занимается важнейшая отрасль промышленности, называемая металлургией. Но прежде чем восстановить природное соединение металла необходимо перевести его в форму доступную для обработки. Это может быть обжиг руд для перевода металла в оксид его или растворение нерастворимых соединений: обработка кислотами, содой и др. Катионы металлов M^{+n} в металлургических процессах являются окислителями. Восстановителями выступают следующие вещества: С (уголь), H_2 , CO , Al , Mg , активные металлы — ЩМ , ЩЗМ , электрический ток.

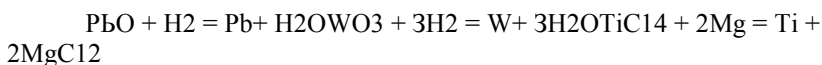
Пирометаллургия — это восстановление металлов из их руд, происходящее

при высоких температурах.

Примеры:

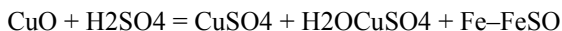


Плавка (восстановление):

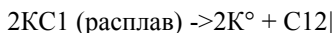


Гидрометаллургия — это методы восстановления металлов из

растворов их солей другими более активными металлами:



4 + CuЭТИМ способом получают следующие металлы: Ag, Au, Zn, Mo. Электрометаллургия — это методы восстановления металлов с помощью электрического тока. Данный метод основан на электролизе растворов или расплавов соединений металлов. Наиболее активные металлы получают электролизом расплавов их соединений:



Таким способом получают активные металлы (ЩМ, ЩЗМ, алюминий).

5. Вопрос

Применение металлов

Металлы и их сплавы — одни из главных конструкционных материалов современной цивилизации. Это определяется прежде всего их высокой прочностью, однородностью и непроницаемостью для жидкостей и газов.

Кроме того, меняя рецептуру сплавов, можно менять их свойства в очень широких пределах.

Металлы используются как в качестве хороших проводников электричества (медь, алюминий), так и в качестве материалов с повышенным сопротивлением для резисторов и электронагревательных элементов (нихром и т. п.).

Металлы и их сплавы широко применяются для изготовления инструментов (их рабочей части). В основном это инструментальные стали и твёрдые сплавы. В качестве инструментальных материалов применяются также алмаз, нитрид бора, керамика.

6. Вопрос

Защита металлов от коррозии

Коррозия металлов — разрушение металлов вследствие химического или электрохимического взаимодействия их с коррозионной средой. Для процесса коррозии следует применять термин «коррозионный процесс», а для результата процесса — «коррозионное разрушение». Образование гальванических пар с пользой применяют для создания батарей и аккумуляторов. С другой стороны, образование такой пары приводит к неблагоприятному процессу, жертвой которого становится целый ряд металлов, — коррозии. Под коррозией понимают происходящее на по-

верхности электрохимическое или химическое разрушение металлического материала. Наиболее часто при коррозии металл окисляется с образованием ионов металла, которые при дальнейших превращениях дают различные продукты коррозии. Коррозия может быть вызвана как химическим, так и электрохимическим процессом. Соответственно, различают химическую и электрохимическую коррозию металлов.

Коррозия приводит ежегодно к миллиардным убыткам, и разрешение этой проблемы является важной задачей. Основной ущерб, причиняемый коррозией, заключается не в потере металла как такового, а в огромной стоимости изделий, разрушаемых коррозией. Вот почему ежегодные потери от неё в промышленно развитых странах столь велики. Истинные убытки от неё нельзя определить, оценив только прямые потери, к которым относятся стоимость разрушившейся конструкции, стоимость замены оборудования, затраты на мероприятия по защите от коррозии. Ещё больший ущерб составляют косвенные потери. Это простое оборудования при замене прокорродировавших деталей и узлов, утечка продуктов, нарушение технологических процессов.

Идеальная защита от коррозии на 80 % обеспечивается правильной подготовкой поверхности, и только на 20 % качеством используемых лакокрасочных материалов и способом их нанесения. Наиболее производительным и эффективным методом подготовки поверхности перед дальнейшей защитой субстрата является абразивоструйная очистка.

Обычно выделяют три направления методов защиты от коррозии:

Конструкционный

Активный

Пассивный

Для предотвращения коррозии в качестве конструкционных материалов применяют нержавеющие стали, кортеновские стали, цветные металлы. При проектировании конструкции стараются максимально изолировать от попадания коррозионной среды, применяя клеи, герметики, резиновые прокладки.

Активные методы борьбы с коррозией направлены на изменение структуры двойного электрического слоя. Применяется наложение постоянного электрического поля с помощью источника постоянного тока, напряжение выбирается с целью повышения электродного потенциала защищаемого металла. Другой метод — использование жертвенного анода, более активного материала, который будет разрушаться, предохраняя защищаемое изделие.

В качестве защиты от коррозии может применяться нанесение

какого-либо покрытия, которое препятствует образованию коррозионного элемента (пассивный метод).

Для борьбы с коррозией используют также методы газотермического напыления.

С помощью газотермического напыления на поверхности металла создается слой из другого металла/сплава, обладающий более высокой стойкостью к коррозии (изолирующий) или наоборот менее стойкий (протекторный). Такой слой позволяет остановить коррозию защищаемого металла. Суть метода такова: газовой струей на поверхность изделия на огромной скорости наносят частицы металлической смеси, в результате чего образуется защитный слой толщиной от десятков до сотен микрон. Газотермическое напыление также применяется для продления жизни изношенных узлов оборудования: от восстановления рулевой рейки в автосервисе до нефтедобывающих компаний.

Термодиффузионное цинковое покрытие. Для эксплуатации металлоизделий в агрессивных средах, необходима более стойкая антикоррозионная защита поверхности металлоизделий. Термодиффузионное цинковое покрытие является анодным по отношению к чёрным металлам и электрохимически защищает сталь от коррозии. Оно обладает прочным сцеплением с основным металлом за счет взаимной диффузии железа и цинка в поверхностных интерметаллитных фазах, поэтому не происходит отслаивания и скалывания покрытий при ударах, механических нагрузках и деформациях обработанных изделий.

Покрытие стальных деталей кадмием производится методами, аналогичными цинкованию, но дает более сильную защиту, особенно в морской воде. Применяется значительно реже из-за значительной токсичности кадмия и его дороговизны.

Покрытие стальных деталей хромом.

Контрольные вопросы

1. Дайте понятие ковкости
2. Какими свойствами обладают металлы
3. Объясните, где находятся металлы в периодической системе
4. Объясните особенности электронного строения атомов металлов
5. Перечислите физические свойства металлов
6. Перечислите химические свойства металлов
7. Перечислите области применения металлов

Тема 12. Неметаллы

Вопросы

- 1 .Положение неметаллов в периодической системе
- 2.Физические свойства неметаллов
- 3 .Химические свойства неметаллов
- 4.Применение

1. Вопрос

Положение неметаллов в периодической системе

ТАБЛИЦА 1

H) 1	НЕМЕТАЛЛЫ					He) 2	
	B)) 3	C)) 4	N)) 5	O)) 6	F)) 7	Ne)) 8	
	Al	Si))) 4	P))) 5	S))) 6	Cl))) 7	Ar))) 8	
		Ge	As))))	Se)))) 6	Br)))) 7	Kr)))) 8	
			Sb	Te))))) 6	I))))) 7	Xe))))) 8	
				Po		Rn))))))	

2. Вопрос

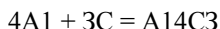
Физические свойства неметаллов

Элементы-неметаллы образуют простые вещества, которые при обычных условиях существуют в разных агрегатных состояниях: газы (благородные газы: He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn; водород H₂, кислород O₂, азот N₂, фтор F₂, хлор Cl₂), жидкость (бром Br₂), твердые вещества (йод I₂, углерод C, кремний Si, сера S, фосфор P и др.). Атомы неметаллов образуют менее плотно упакованную структуру чем металлы, в которой между атомами существуют ковалентные связи. В кристаллической решетке неметаллов, как правило, нет свободных электронов. В связи с этим твердые вещества-неметаллы в отличие от металлов плохо проводят тепло и электричество, не обладают пластичностью.

3. Вопрос

Химические свойства неметаллов

1. Окислительные свойства неметаллов проявляются при взаимодействии с металлами

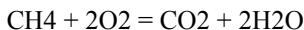


2. Неметаллы играют роль окислителя при взаимодействии с водородом

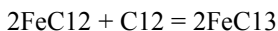


3. Любой неметалл выступает в роли окислителя в реакциях с теми металлами, которые имеют низкую ЭО $2P + 5S = P_2S_5$

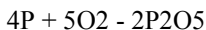
4. Окислительные свойства проявляются в реакциях с некоторыми сложными веществами



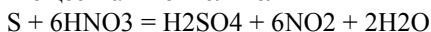
5. Неметаллы могут играть роль окислителя в реакциях со сложными веществами



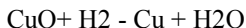
6. Все неметаллы выступают в роли восстановителей при взаимодействии с кислородом



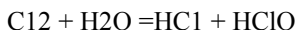
7. Многие неметаллы выступают в роли восстановителей в реакциях со сложными веществами-окислителями



8. Наиболее сильные восстановительные свойства имеют углерод и водород $ZnO + C = Zn + CO$;



9. Существуют и такие реакции, в которых один и тот же неметалл является одновременно и окислителем, и восстановителем. Это реакции самоокисления-самовосстановления (диспропорционирования).



4. Вопрос

Применение

Водород используется в химической промышленности для синтеза аммиака, хлороводорода и метанола, применяется для гидрогенизации жиров. Используется в качестве восстановителя при производстве многих металлов, например, молибдена и вольфрама, из их соединений.

Хлор применяют для производства соляной кислоты, винилхлорида, каучука и многих органических веществ и пластмасс, в текстильной и бумажной промышленности используют в качестве отбеливающего средства, в быту - для обеззараживания питьевой воды.

Бром и йод используют в синтезе полимерных материалов, для приготовления лекарственных препаратов и др.

Кислород применяется при сжигании топлива, при выплавке чугуна и стали, для сварки металлов, необходим для жизнедеятельности организмов. Сера используется для производства серной кислоты, изготовления спичек, пороха, для борьбы с вредителями сельского хозяйства и лечения некоторых болезней, в производстве красителей, взрывчатых веществ, люминофоров. Азот и фосфор применяются при производстве минеральных удобрений, азот применяется при синтезе аммиака, для создания инертной атмосферы в лампах, используется в медицине. Фосфор применяется при производстве фосфорной кислоты.

Алмаз используется при обработке твердых изделий, в буровых работах и ювелирном деле, графит - для изготовления электродов, тиглей для выплавки металлов, в производстве карандашей, резины и др.

Контрольные вопросы:

1. Где в периодической системе находятся неметаллы?
2. Как изменяются свойства неметаллов в периодической системе неметаллов.
3. Объясните физические свойства неметаллов.
4. Объясните химические свойства неметаллов.
5. Приведите примеры применения неметаллов.

Тема 13. Основные понятия органической химии

Вопросы:

1. Возникновение органической химии
2. Органическая химия и её значения
3. Основные положения теории химического строения органических веществ

4. Значение теории строения органических веществ А.М. Бутлерова

1. Вопрос

Возникновение органической химии

Возникновение органической химии как науки Йене Якобе Берцелиус - 1807г. «Вещества, получаемые из организмов (растительного и животного происхождения) - ОРГАНИЧЕСКИЕ, наука, их изучающая - ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.» По Берцелиусу органические вещества нельзя получить в лаборатории, как неорганические. Они создаются организмами под влиянием «жизненной силы» Учение о «жизненной силе» - виталистическое учение (от лат. vita - жизнь)

Развитие органической химии 1824г. - синтезирована шавелевая кислота (Ф.Вёллер); 1828г. - мочевины (Ф.Вёллер); 1842г. - анилин (Н.Н.Зинин); 1845г. - уксусная кислота (А.Кольбе); 1847г. - карбоновые кислоты (А.Кольбе); 1854г. - жиры (М.Бертло); 1861г. - сахаристые вещества (А. Бутлеров)

«Органическая химия есть химия углеводов и их производных, т.е. продуктов, образующихся при замене водорода другими атомами или группами атомов» К. Шорлеммер Это классическое определение, которое было дано более 130 лет назад.

2. Вопрос

Органическая химия и её значения

Органическая химия имеет исключительно важное познавательное и народнохозяйственное значение.

Природные органические вещества и их превращения лежат в основе явлений Жизни. Поэтому органическая химия является химическим фундаментом биологической химии и молекулярной биологии - наук, изучающих процессы, происходящие в клетках организмов на молекулярном уровне. Исследования в этой области позволяют глубже понять суть явлений живой природы.

Множество синтетических органических соединений производится промышленностью для использования в самых разных отраслях человеческой деятельности.

Это - нефтепродукты, горючее для различных двигателей, полимерные материалы (каучуки, пластмассы, волокна, пленки, лаки, клеи и т.д.), поверхностно-активные вещества, красители, средства защиты растений, лекарственные препараты, вкусовые и парфюмерные вещества и т.п. Без знания основ органической химии современный человек не способен экологически грамотно использовать все эти

продукты цивилизации. Сырьевыми источниками органических соединений служат: нефть и природный газ, каменный и бурый угли, горючие сланцы, торф, продукты сельского и лесного хозяйства.

3. Вопрос

Основные положения теории химического строения органических веществ

Основные положения теории химического строения А.М. Бутлерова

1. Атомы в молекулах соединены друг с другом в определенной последовательности согласно их валентностям. Последовательность межатомных связей в молекуле называется ее химическим строением и отражается одной структурной формулой (формулой строения).

2. Химическое строение можно устанавливать химическими методами. (В настоящее время используются также современные физические методы).

3. Свойства веществ зависят от их химического строения.

4. По свойствам данного вещества можно определить строение его молекулы, а по строению молекулы - предвидеть свойства.

5. Атомы и группы атомов в молекуле оказывают взаимное влияние друг на друга.

Теория Бутлерова явилась научным фундаментом органической химии и способствовала быстрому ее развитию. Опираясь на положения теории, А.М.

Бутлеров дал объяснение явлению изомерии, предсказал существование различных изомеров и впервые получил некоторые из них. Развитию теории строения способствовали работы Кекуле, Кольбе, Купера и Вант-Гоффа. Однако их теоретические положения не носили общего характера и служили, главным образом, целям объяснения экспериментального материала.

Формулы строения

Формула строения (структурная формула) описывает порядок соединения атомов в молекуле, т.е. ее химическое строение. Химические связи в структурной формуле изображают черточками. Связь между водородом и другими атомами обычно не указывается (такие формулы называются сокращенными структурными формулами).

Например, полная (развернутая) и сокращенная структурные формулы n-

бутана C_4H_{10} имеют вид:

Другой пример - формулы изобутана.

Часто используется еще более краткая запись формулы, когда не изображают не только связи с атомом водорода, но и символы атомов углерода и водорода. Например, строение бензола C_6H_6 отражают формулы: Структурные формулы отличаются от молекулярных (брутто) формул, которые показывают только, какие элементы и в каком соотношении входят в состав вещества (т.е. качественный и количественный элементный состав), но не отражают порядка связывания атомов.

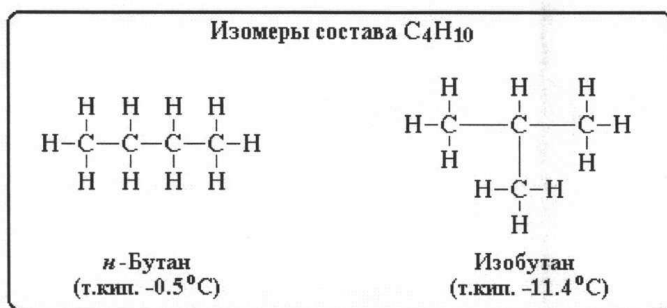
Например, *n*-бутан и изобутан имеют одну молекулярную формулу C_4H_{10} , но разную последовательность связей.

Таким образом, различие веществ обусловлено не только разным качественным и количественным элементным составом, но и разным химическим строением, которое можно отразить лишь структурными формулами.

Еще до создания теории строения были известны вещества одинакового элементного состава, но с разными свойствами. Такие вещества были названы изомерами, а само это явление - изомерией.

В основе изомерии, как показал А.М. Бутлеров, лежит различие в строении молекул, состоящих из одинакового набора атомов. Таким образом, изомерия - это явление существования соединений, имеющих одинаковый качественный и количественный состав, но различное строение и, следовательно, разные свойства.

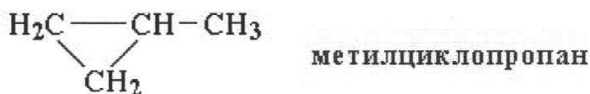
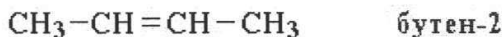
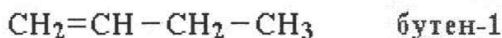
Например, при содержании в молекуле 4-х атомов углерода и 10-ти атомов водорода возможно существование 2-х изомерных соединений:



В зависимости от характера отличий в строении изомеров различают структурную и пространственную изомерию.

Структурные изомеры - соединения одинакового качественного и количественного состава, отличающиеся порядком связывания атомов, т.е химическим строением.

Структурные изомеры C_4H_8



4. Вопрос

Значение теории строения органических веществ А.М.Бутлерова

Значение учения о строении органических соединений и его влияние на их свойства трудно переоценить. Теории А. М. Бутлерова объяснила неясности и противоречия в знаниях об окружающем мире, творчески обобщила достижения в области химии и представила качественно новый подход к пониманию строения и свойств веществ. Она указала направления и возможные пути получения новых необходимых людям лекарственных средств, синтетических красителей, полимеров и пластмасс, взрывчатых и других соединений с заданными свойствами.

Контрольные вопросы:

1. Каковы были взгляды виталистов на получение органических веществ?
2. Какие ученые экспериментально доказали ошибочность взглядов виталистов?
3. Охарактеризуйте открытия этих ученых
4. Почему органическую химию выделили в отдельные разделы химии?
5. Какие вещества называются органическими?
6. Изложите основные положения теории химического строения органических веществ А.М.Бутлерова
7. Что такое изомерия?

Тема 14. Теория строения органических соединений

Вопросы

1. Гомологический ряд метана
2. Правила для названия предельных углеводородов с разветвленной цепочкой
3. Решение задач

1. Вопрос

Гомологический ряд метана

ГОМОЛОГИЧЕСКИЙ РЯД АЛКАНОВ					
формула и название алкана		число изомеров	агрегатное состояние	Т. пл., °С	Т. кип., °С
CH_4	МЕТАН	—	газы	-182	-164
C_2H_6	ЭТАН	—		-183	-89
C_3H_8	ПРОПАН	—		-190	-42
C_4H_{10}	БУТАН	2	жидкости	-138	-1
C_5H_{12}	ПЕНТАН	3		-130	36
C_6H_{14}	ГЕКСАН	5		95	69
C_7H_{16}	ГЕПТАН	9		-91	98
C_8H_{18}	ОКТАН	18		-57	126
C_9H_{20}	НОНАН	35		-51	151
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	ДЕКАН	75		-30	174
$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	УНДЕКАН	159		-26	196
$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	ДОДЕКАН	355		-10	216
$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$	ТРИДЕКАН	802		-6	235
$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	ТЕТРАДЕКАН	1 858	6	254	
$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	ПЕНТАДЕКАН	4 347	10	271	
$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	ЭЙКОЗАН	366 319	твердые вещества	37	343
$\text{C}_{30}\text{H}_{62}$	ТРИАКОНТАН	4 111 846 763		66	450
$\text{C}_{40}\text{H}_{82}$	ТЕТРАКОНТАН	$\sim 10^{13}$		80	—
$\text{C}_{50}\text{H}_{102}$	ПЕНТАКОНТАН	$\sim 10^{18}$		93	—
$\text{C}_{100}\text{H}_{202}$	ГЕКТАН	$\sim 10^{20}$		115	—

Примером гомологического ряда может служить ряд предельных углеводородов (алканов). Простейший его представитель — метан CH_4 . Гомологами метана являются: этан C_2H_6 ; пропан C_3H_8 ; бутан C_4H_{10} пентан C_5H_{12} ; гексан C_6H_{14} , гептан C_7H_{16} , октан - C_8H_{18} , нонан - C_9H_{20} , декан - $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$, ундекан — $\text{C}_{11}\text{H}_{24}$, додекан - $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$, тридекан - $\text{C}_{13}\text{H}_{28}$, тетрадекан - $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$, пентадекан - $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$, эйкозан - $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$, пентакозан - $\text{C}_{25}\text{H}_{52}$, триаконтан - $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$, тетраконтан - $\text{C}_{40}\text{H}_{82}$, гектан - $\text{C}_{100}\text{H}_{202}$.

Названия углеводородных радикалов

ФОРМУЛА	НАЗВАНИЕ		ФОРМУЛА	НАЗВАНИЕ
CH_3-	метил		C_6H_5-	гексил
C_2H_5-	этил		$\text{C}_7\text{H}_{15}-$	гептил
C_3H_7-	пропил		$\text{C}_8\text{H}_{17}-$	октил
C_4H_9-	бутил		C_9H_{21}	нонил
$\text{C}_5\text{H}_{11}-$	пентил		$\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	декил

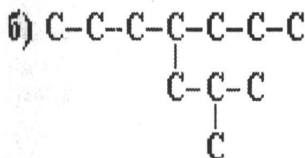
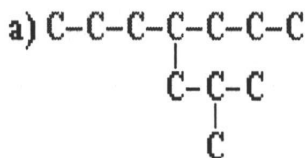
2. Вопрос

Правила для названия предельных углеводородов с разветвленной цепочкой

Порядок построения названия разветвленного алкана

1. Выбрать в молекуле главную углеродную цепь. Во-первых, она должна быть самой длинной. Во-вторых, если имеются две или более одинаковые по длине цепи, то из них выбирается наиболее разветвленная.

Например, в молекуле есть 2 цепи с одинаковым числом (7) атомов С (выделены цветом):



В случае (а) цепь имеет 1 заместитель, а в (б) - 2. Поэтому следует выбрать вариант (б).

Тема15. Углеводороды и их природные источники

Вопросы:

1. Природный газ.
2. Попутные нефтяные газы.
3. Нефть: нахождение в природе, физические и химические свойства, состав.
4. Продукты, получаемые из нефти, их применение.
5. Крекинг нефтепродуктов.
6. Продукты пиролиза каменного угля.

1.Вопрос

Природный газ

Природный газ — смесь газов, образовавшихся в недрах Земли при анаэробном разложении органических веществ, газ относится к группе осадочных горных пород.

Природный газ относится к полезным ископаемым. Природный газ в пластовых условиях (условиях залегания в земных недрах) находится в газообразном состоянии — в виде отдельных скоплений (газовые залежи) или в виде газовой шапки нефтегазовых месторождений, либо в растворённом состоянии в нефти или воде. При нормальных условиях (101,325 кПа и 20 °С) природный газ находится только в газообразном состоянии. Также природный газ может находиться в кристаллическом состоянии в виде естественных газогидратов.

Сэр Гемфри Дэви (ученый-химик) еще в 1813 г. заключил из своих анализов, что рудничный газ есть смесь метана CH_4 с небольшим количеством азота N_2 и углекислого газа CO_2 — то есть, что он качественно тождественен по составу с газом, выделяющимся из болот.

2.Вопрос

Попутные нефтяные газы

Попутный нефтяной газ (ПНГ) — смесь различных газообразных углеводородов, растворенных в нефти; они выделяются в процессе добычи и перегонки (это так называемые попутные газы, главным образом состоят из пропана и изомеров бутана). К нефтяным газам также относят газы крекинга нефти, состоящие из предельных и непредельных (метана, этилена) углеводородов. Нефтяные газы применяют как топливо и для

получения различных химических веществ. Из нефтяных газов путем химической переработки получают пропилен, бутилены, бутадиен и др., которые используют в производстве пластмасс и каучуков. Попутный нефтяной газ — смесь газов, выделяющаяся из углеводородов любого фазового состояния, состоящая из метана, этана, пропана, бутана и изобутана, содержащая растворенные в ней высокомолекулярные жидкости (от пентанов и выше по росту гомологического ряда) и различного состава и фазового состояния примеси

3. Вопрос

Нефть: нахождение в природе, физические свойства, состав

Нефть (от перс. *neft*) - горючая маслянистая жидкость со специфическим запахом, распространенная в осадочной оболочке Земли и являющаяся важнейшим полезным ископаемым.

Нахождение в природе

Залежи нефти находятся в недрах Земли на разной глубине, где нефть заполняет свободное пространство между некоторыми породами. Если она находится под давлением газов, то поднимается по скважине на поверхность Земли. По запасам нефти наша страна занимает одно из ведущих мест в мире.

Физические свойства.

Нефть - маслянистая жидкость от светло-бурого до черного цвета с характерным запахом. Она немного легче воды и практически в ней не растворяется. Так как нефть - смесь различных углеводородов, то у нее нет определенной температуры кипения.

Нефть сильно варьирует по цвету (от светло-коричневой, почти бесцветной, до темно-бурой, почти черной) и по плотности (от легкой 0,65-0,70 г/см³, до тяжелой 0,98-1,05 г/см³).

Начало кипения нефти обычно выше 28 0 С. температура застывания колеблется от +30 0 до -60 0 С и зависит в основном от содержания парафина (чем его больше, тем температура застывания выше). Теплоемкость нефти 1,7-2,1 кДж/кг; теплота сгорания 43,7-46,2 мДж/кг; диэлектрическая проницаемость 2-2,5; электрическая проводимость 2 · 10⁻¹⁰-0,3 · 10⁻¹⁸ ом⁻¹ · см⁻¹.

Вязкость изменяется в широких пределах и зависит от химического и фракционного состава нефти и смолистости (содержания в ней асфальтосмолистых веществ). Температура вспышки нефти колеблется от - 35 до 120С° в зависимости от фракционного состава и давления насыщенных паров. Нефть растворима в органических растворителях, в

воде при обычных условиях практически нерастворима, но может образовывать с ней стойкие эмульсии.

Состав нефти

В зависимости от месторождения нефть имеет различный качественный и количественный состав. Так, например, бакинская нефть богата циклопарафинами и сравнительно бедна предельными углеводородами. Значительно больше предельных углеводородов в грозненской и ферганской нефти. Пермская нефть содержит ароматические углеводороды.

Представляя собой жидкость, более легкую, чем вода, нефть разных мест, иногда даже и соседних, различна по многим свойствам: цвету, плотности, летучести, температуры кипения... Однако любая нефть это жидкость почти нерастворимая в воде и по элементарному составу содержащая преимущественно углеводороды с подмесью небольшого количества кислородных, сернистых, азотистых и минеральных соединений, что видно не только по элементарному составу, но и по всем свойствам углеводородов. В бакинской (апшеронской) нефти Марковников и Оглоблин нашли от 86,6 до 87,0% углерода и от 13,1 до 13,4% водорода.

4.Вопрос

Продукты получаемые из нефти, их применение

Удивительно, но когда начинаешь разбираться в том, что сегодня делают из нефти, оказывается, что чуть ли не все товары, которыми мы пользуемся в повседневной жизни, имеют в своем составе продукты переработки нефти. Таких продуктов насчитывается порядка 6000, а может даже и больше. В этой статье перечислены только некоторые из них.

Все мы знаем, что нефть является сырьем для получения топлива для наших средств передвижения (бензина и дизельного топлива для автомобилей, авиационного керосина для реактивных двигателей самолетов). Топливо является одним из основных продуктов, которые получают из нефти. Но помимо топлива из нефти получают массу других полезных компонентов, которые используются в совершенно неожиданных вещах. Этими продуктами переработки нефти мы пользуемся в нашей повседневной жизни, даже не задумываясь об их происхождении.

Одним из наиболее распространенных продуктов переработки нефти являются **полиэтилен** или **пластик**. Пластик играет чрезвычайно важную роль в современном мире. Миллионы тонн полиэтиленового

пластика расходуются для изготовления пластиковых мешков, пищевых контейнеров и других потребительских товаров. Использование пластика удобно тем, что он может принимать любую необходимую форму. Кроме того, свойства изделий из пластика также можно изменять в соответствии с заданными условиями.

Вазелин - также хорошо известный и широко распространенный продукт. Вазелин изобретен английским химиком Робертом Чезбро, который благодаря своему любопытству и наблюдательности смог разглядеть полезные свойства этого продукта в остатках переработки нефти еще в конце 19 века. Вазелин сегодня используется в медицинских целях, в косметике и даже как пищевая добавка.

Губная помада. Косметику в целом и губную помаду в частности женщины используют на протяжении тысячелетий. Раньше в составе губной помады часто присутствовали вредные компоненты. Сегодня губная помада благодаря развитию химии имеет не только эстетический эффект, но также увлажняющий, питательный, противовоспалительный эффекты. Одним из компонентов губной помады являются углеводороды: жидкий и твердый парафин, церезин и другие.

Аспирин. Аспирин уже давно зарекомендовал себя в качестве одного из самых надежных и безопасных препаратов. Ежегодно употребляется несколько миллиардов таблеток аспирина для того, чтобы избавиться от головной боли, от жара. Препарат также принимается в качестве профилактического метода борьбы с сердечно-сосудистыми заболеваниями. Ацетилсалициловая кислота в сочетании с химическим салицином и дают эффект избавления от боли. Однако, производство аспирина начинается с бензола и углеводорода, которые являются производными нефтепродуктов.

Еще одним распространенным продуктом, имеющем в своем составе углеводороды, является **жевательная резинка**. Основа жевательной резинки изготавливается как из природных компонентов, так и из полиэтиленовых и парафиновых смол. Из-за того, что в жвачке используются полученные из нефти полимеры, ее разложение происходит очень длительное время. Поэтому не стоит выбрасывать жвачку на улице, иначе она, как и полиэтиленовые пакеты, пролежит в земле долгие и долгие годы.

Немнущаяся одежда, которая обретает свои свойства благодаря добавлению в ткань волокон полиэстера. Полиэстер является полимером, получаемым в результате переработки нефти. Он производится в виде волокон, пленки или пластмассы. Благодаря добавлению полиэстера ткани обретают полезные в применении свойства. Они не мнутся, легко стираются, не растягиваются и не садятся после стирки.

Панели солнечных батарей. Альтернативные источники энергии, такие как солнечные батареи, призваны заменить собой невозобновляемые источники энергии. Но по иронии судьбы для их изготовления также необходимы продукты переработки нефти. Дело в том, что фотоэлементы, преобразующие солнечную энергию в электрическую, наносятся на панели, изготавливаемые из нефтяных смол.

Еще один уникальный материал, который мы получаем из нефти - это **нейлон**. Миллионы современных женщин носят нейлоновые колготки для комфорта и для того, чтобы соответствовать модным тенденциям. Нейлон - крепкое, легкое синтетическое волокно - имеет широкое применение. Сегодня нейлон используется при изготовлении огромного количества вещей, начиная от средств для мытья посуды и заканчивая парашютами. Также нейлон находит применение в промышленности для изготовления втулок, подшипников и т.п. Изобретен этот полимер в 1935 году в лаборатории компании **DuPont**.

В детстве многие из нас пользовались **цветными парафиновыми карандашами**. И это тоже продукт переработки нефти. Такие карандаши изготавливаются из парафиновых смол. Из них же, кстати, делают и свечи.

5. Вопрос

Крекинг нефтепродуктов

Выход бензина из нефти можно значительно увеличить (до 65-70 %) путем расщепления углеводородов с длинной цепью, содержащихся, например, в мазуте, на углеводороды с меньшей относительной молекулярной массой. Такой процесс называется крекингом (от англ. Crack - расщеплять). Крекингом называется процесс расщепления углеводородов, содержащихся в нефти, в результате которого образуются углеводороды с меньшим числом атомов углерода в молекуле.

Крекинг изобрел русский инженер В.Г. Шухов в 1891 г. В 1913 г изобретение Шухова начали применять в Америке. В настоящее время в США 65% всех бензинов получается на крекинг - заводах.

Аппаратура крекинг — заводов в основном та же, что и для перегонки нефти. Это - печи, колонны. Но режим переработки другой. Сырье тоже другое. Процесс расщепления ведется при более высоких температурах (до 600 0 С), часто при повышенном давлении. При таких температурах крупные молекулы углеводородов раздробляются на более мелкие. Мазут густ и тяжел, его удельный вес близок к единице. Это потому, что он состоит из сложных и крупных молекул углеводородов. Когда мазут подвергается крекингу, часть составляющих его углеводо-

родов распадаются на более мелкие, а из мелких углеводородов как раз и составляются легкие нефтяные продукты - бензин, керосин.

При крекинге нефть подвергается химическим изменениям. Меняется строение углеводородов. В аппаратах крекинг - заводов происходят сложные химические реакции. Эти реакции усиливаются, когда в аппаратуру вводят катализаторы.

Одним из таких катализаторов является специально обработанная глина. Эта глина в мелком раздробленном состоянии - в виде пыли - вводится в аппаратуру завода. Углеводороды, находящиеся в парообразном состоянии, соединяются с пылинками глины и раздробляются на их поверхности. Такой крекинг называется крекингом с пылевидным катализатором. Этот вид крекинга широко распространен.

Катализатор потом отделяется от углеводородов. Углеводороды идут своим путем на ректификацию и в холодильники, а катализатор - в свои резервуары, где его свойства восстанавливаются. Процесс крекинга происходит с разрывом углеводородных цепей и образованием более простых предельных и непредельных углеводородов, например:



гексадекан октан октен образовавшиеся вещества могут разлагаться далее:



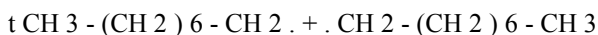
октан бутан бутен



бутан этан этилен (этен)

Выделившийся в процессе крекинга этилен широко используется для производства полиэтилена и этилового спирта.

Расщепление молекул углеводородов протекает по радикальному механизму. Вначале образуются свободные радикалы:



Свободные радикалы химически очень активны и могут участвовать в различных реакциях. В процессе крекинга один из радикалов от-

цепляет атом водорода (а), а другой - присоединяет (б):

а) $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_6 - \text{CH}_2 \cdot$. $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_5 - \text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H O}$ 1-октен

б) $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_6 - \text{CH}_2 \cdot$. + $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_6 - \text{CH}_3$ октан

Различают 2 вида крекинга: термический и каталитический.

Термический крекинг

Расщепление молекул углеводородов протекает при более высокой температуре (470-550 °С). Процесс протекает медленно, образуются углеводороды с неразветвленной цепью атомов углерода. В бензине, полученном в результате термического крекинга, наряду с предельными углеводородами, содержится много непредельных углеводородов. Поэтому этот бензин обладает большей детонационной стойкостью, чем бензин прямой перегонки.

В бензине термического крекинга содержится много непредельных углеводородов, которые легко окисляются и полимеризуются. Поэтому этот бензин менее устойчив при хранении. При его сгорании могут засориться различные части двигателя. Для устранения этого вредного действия к такому бензину добавляют окислители.

Каталитический крекинг

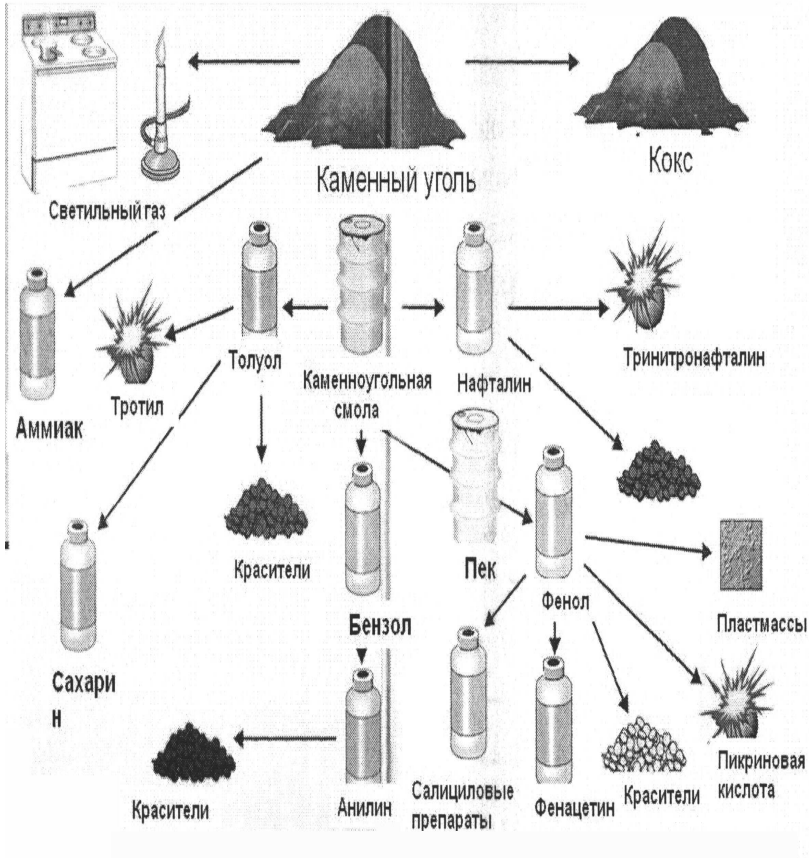
Расщепление молекул углеводородов протекает в присутствии катализаторов и при более низкой температуре (450-500 °С).

Главное внимание уделяют бензину. Его стараются получить больше и обязательно лучшего качества. Каталитический крекинг появился именно в результате долголетней, упорной борьбы нефтяников за повышение качества бензина. По сравнению с термическим крекингом процесс протекает значительно быстрее, при этом происходит не только расщепление молекул углеводородов, но и их изомеризация, т.е. образуются углеводороды с разветвленной цепью атомов углеродов.

Бензин каталитического крекинга по сравнению с бензином термического крекинга обладает еще большей детонационной стойкостью, ибо в нем содержатся углеводороды с разветвленной цепью углеродных атомов. В бензине каталитического крекинга непредельных углеводородов содержится меньше, и поэтому процессы окисления и полимеризации в нем не протекают. Такой бензин более устойчив при хранении.

6. Вопрос

Продукты переработки каменного угля



Контрольные вопросы:

1. Какие главные природные источники углеводов вам известны?
2. Каков состав природного газа?
3. Какие преимущества по сравнению с другими видами топлива имеют природный газ?
4. Чем отличаются попутные нефтяные газы от природного газа?
5. Как осуществляется перегонка нефти?

6. Что такое крекинг нефтепродуктов?
7. Чем отличается термический крекинг от каталитического?

Тема 16. Предельные, непредельные и ароматические углеводороды

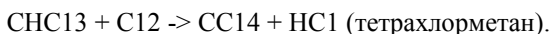
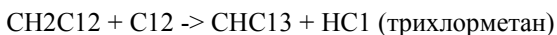
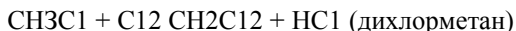
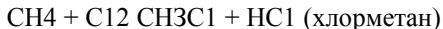
Вопросы:

1. Предельные углеводороды (Алканы).
2. Непредельные углеводороды (Алкены, алкадиены, алкины)
3. Ароматические углеводороды (Арены).

1. Вопрос

Предельные углеводороды (Алканы)

Галогенирование — это одна из реакций замещения. Галогенирование алканов подчиняется правилу Марковника (Правила Марковникова) — в первую очередь галогенируется наименее гидрированный атом углерода. Галогенирование алканов проходит поэтапно — за один этап галогенируется не более одного атома водорода.

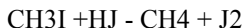
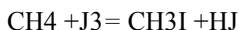


Под действием света молекула хлора распадается на атомы, затем они атакуют молекулы метана, отрывая у них атом водорода, в результате этого образуются метальные радикалы CH_3 , которые сталкиваются с молекулами хлора, разрушая их и образуя новые радикалы. При этих реакциях хлор действует энергичнее других галоидов. Труднее всего реагирует иод, и притом реакция не идет до конца, так как, например, при взаимодействии метана с йодом образуется йодистый водород, реагирующий с йодистым метилом с образованием метана и йода (обратимая реакция).

Бромирование алканов отличается от хлорирования более высокой стереоселективностью из-за большей разницы в скоростях бромирования третичных, вторичных и первичных атомов углерода при низких тем-

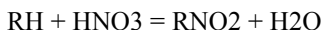
пературах.

Считается, что взаимодействия алканов с йодом не происходит, получение иодидов прямым иодированием осуществить нельзя. Это не так. Чтобы реакция дошла до конца, необходимо образующийся йодистый водород все время удалять из сферы реакции (например, добавлением окиси ртути или йодноватой кислоты).



С фтором и хлором реакция может протекать со взрывом, в таких случаях галоген разбавляют азотом или растворителем.

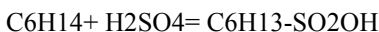
Нитрование (Реакция Коновалова) Алканы реагируют с 10% раствором азотной кислоты или оксидом азота N_2O_4 в газовой фазе при температуре 140° и небольшом давлении с образованием нитропроизводных. Реакция так же подчиняется правилу Марковникова.



т. е. один из атомов водорода заменяется на остаток NO_2 (ни-трогруппа) и выделяется вода.

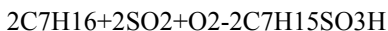
Особенности строения изомеров сильно отражаются на течении этой реакции, так как легче всего она ведет к замещению на нитрогруппу атома водорода в остатке СИ (имеющемся лишь в некоторых изомерах), менее легко замещается водород в группе CH_2 и еще труднее — в остатке CH_3 .

Реакция с серной кислотой Серная кислота при обыкновенной температуре не действует на парафины; при высокой температуре действует как окислитель. При слабом нагревании дымящая серная кислота может действовать на парафиновые углеводороды (особенно на углеводороды изостроения, содержащие группу CH), образуя сульфокислоту и воду (реакция сульфирования):



Одновременное действие сернистого ангидрида и кислорода При совместном действии сернистого ангидрида и кислорода воздуха в условиях свободнорадикального процесса под влиянием ультрафиолетовых лучей или добавок перекисей парафиновые углеводороды, даже

нормального строения, реагируют с образованием сульфокислот (реакция сульфокисления):



Одновременное действие сернистого ангидрида и хлора

При совместном действии сернистого ангидрида и хлора при освещении ультрафиолетовым излучением или под влиянием радикальных катализаторов происходит замещение атома водорода с образованием так называемых сульфохлоридов (реакция сульфохлорирования):



Вместо смеси SO_2 и Cl_2 можно пользоваться хлористым сульфуром.

Со щелочью сульфохлориды образуют алканы и в зависимости от реагентов могут получаться высокооктановые углеводороды.

Действие кислорода и окислителей Газообразный кислород при обыкновенной температуре почти не действует на парафины.

При высокой температуре углеводороды воспламеняются и горят. Происходит полное разрушение органической молекулы, ведущее к образованию углекислого газа и воды.

Сравнительно недавно было исследовано действие кислорода и воздуха на алканы (преимущественно твердые) при средних температурах, когда окисление протекает довольно энергично, но не приводит к воспламенению.

Оказалось, что и в этом случае происходит частичное расщепление молекул углеводородов с образованием кислородсодержащих веществ, главным образом органических кислот.

В присутствии катализаторов реакция протекает спокойно с высоким выходом. Из парафина получается уксусная кислота и СЖК (синтетические жирные кислоты).

Опять же производные карбоновых кислот можно превратить в синтетическое биодизельное топливо стандартного качества. Первые члены гомологического ряда карбоновых кислот могут быть этерифицированы и превращены в компоненты бензина.

В настоящее время окисление смеси высших твердых предельных углеводородов — окисление парафина - проводится в крупных промышленных масштабах для получения жирных кислот.

В последнее время промышленное значение получает регулируемое окисление, проводимое при сравнительно низких температурах.

Окисление кислородом или воздухом также характерно и для

низших предельных углеводородов: метана, этана, пропана и бутана. При этом получаются смеси спиртов, альдегидов, кетонов и кислот, причем промежуточно образуются, очевидно, простейшие перекисные соединения. При окислении пропана, например, могут получаться: вторичные спирты, уксусная кислота, муравьиная кислоты, альдегиды и кетоны, некоторое количество спиртов.

Все эти продукты путем несложных синтезов также могут быть превращены в компоненты бензина.

Обычно окисление пропана в промышленных условиях проводят таким образом, чтобы получить возможно больше ацетальдегида.

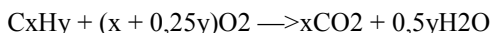
Горение

Основным химическим свойством предельных углеводородов, определяющих их использование в качестве топлива, является реакция горения. Пример:

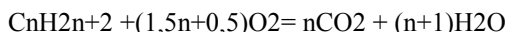


В случае нехватки кислорода вместо углекислого газа получается угарный газ или уголь (в зависимости от концентрации кислорода).

В общем случае уравнение реакции горения для любого углеводорода C_xH_y , можно записать в следующем виде:



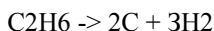
В общем виде реакцию горения алканов можно записать следующим образом:



Термические превращения алканов

Разложение

Реакции разложения происходят лишь под влиянием больших температур. Повышение температуры приводит к разрыву углеродной связи и образованию свободных радикалов.



2. Вопрос

Непредельные углеводороды (Алкены, алкадиены, алкины)

Непредельные углеводороды — углеводороды с открытой цепью, в молекулах которых между атомами углерода имеются двойные или тройные связи.

К непредельным углеводородам принадлежит несколько гомологических рядов: этилена (алкены), ацетилен (алкины), диены.

Ряд этилена (алкены) общая формула C_nH_{2n} . Число связей: одна двойная связь.

Диеновые углеводороды (алкадиены) общая формула C_nH_{2n-2} . Число связей: две двойные связи.

Ряд ацетилен (алкины) общая формула C_nH_{2n-2} . Число связей: одна тройная связь.

Как и для предельных углеводородов, для непредельных характерна структурная изомерия. Существует межклассовая изомерия между алкенами и циклоалканами, между алкинами и алкадиенами. Физические свойства

Низшие представители являются газами, более сложные — жидкости, а затем — твёрдые вещества с возрастающими температурами плавления и кипения. Для большинства характерен сильный запах.

Химические свойства

В отличие от предельных углеводородов, очень реакционноспособны, вступают в реакции присоединения по двойным и тройным связям в открытой цепи. Они, например, присоединяют бром, легко окисляются раствором перманганата калия. Для многих непредельных углеводородов характерны реакции полимеризации. Получение

Могут быть получены из предельных путём каталитического отщепления водорода (реакция дегидрирования, или дегидрогенизации). Например, из этана, содержащегося в попутном нефтяном газе, получают этилен, из бутана

— бутадиев; изопрен может быть получен дегидрированием изопентана. Непредельные углеводороды образуются наряду с предельными при крекинге нефтяных продуктов.

3. Вопрос

Ароматические углеводороды (Арены)

Важнейшее ароматическое соединение — бензол.

Предметом нашего рассмотрения будут бензол и его гомологи — продукты замещения одного или более атомов водорода в молекуле бензола на углеводородные остатки.

Первое ароматическое соединение — бензол — открыто в 1825 г.

Фарадеем. Была установлена его молекулярная формула — C_6H_6 . Если сравнить его состав с составом предельного углеводорода, содержащего такое же количество атомов углерода, — гексаном (C_6H_{14}), то можно заметить, что бензол содержит на восемь атомов водорода меньше. Как известно, к уменьшению количества атомов водорода в молекуле. Модель углеводорода приводит появление кратных молекулы бензола связей и циклов. В 1865 г. Кекуле предложил его структурную формулу как циклогексатриена-1,3,5. бензол циклогексатриен-1,3,5.

Как вы видите, молекула, соответствующая формуле Кекуле, содержит двойные связи, следовательно, бензол должен иметь ненасыщенный характер, т. е. легко вступать в реакции присоединения: гидрирования, бромирования, гидратации и т. д. Однако данные многочисленных экспериментов показали, что бензол вступает в реакции присоединения только в жестких условиях (при высоких температурах и освещении), устойчив к окислению. Наиболее характерными для него являются реакции замещения, следовательно, бензол по характеру ближе к предельным углеводородам.

Пытаясь объяснить эти несоответствия, многие ученые предлагали различные варианты структуры бензола.

В настоящее время бензол обозначают или формулой Кекуле, или шестиугольником, в котором изображают окружность:



Так в чем же состоит особенность структуры бензола? На основании данных исследований и расчетов сделан вывод о том, что все шесть углеродных атомов находятся в состоянии sp^2 -гибридизации и лежат в одной плоскости. Негибридизованные р-орбитали атомов углерода, составляющие двойные связи (формула Кекуле), перпендикулярны плоскости кольца и параллельны друг другу.

Они перекрываются между собой, образуя единую π -систему. Таким образом, система чередующихся двойных связей, изображенных в формуле Кекуле, является циклической системой сопряженных, перекрывающихся между собой «-связей».

Эта система представляет собой две тороидальные (похожие на бублик) области электронной плотности, лежащие по обе стороны бензольного кольца. Из всего сказанного можно сделать вывод, что изображать бензол в виде правильного шестиугольника с окружностью

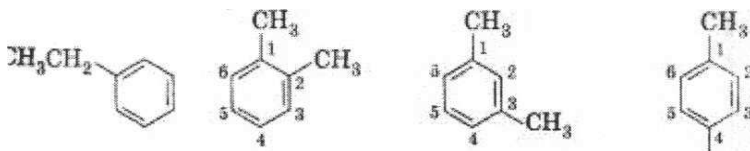
в центре (g-система) более логично, чем в виде циклогексатриена-1,3,5.

Американский ученый Л. Полинг предложил представлять бензол в виде двух граничных структур, отличающихся распределением электронной плотности и постоянно переходящих друг в друга, т. е. считать его промежуточным соединением, «усреднением» двух структур.

Данные измерения длин связей подтверждают эти предположения. Выяснено, что все С—С связи в бензоле имеют одинаковую длину (0,139 нм). Они несколько короче одинарных С—С связей (0,154 нм) и длиннее двойных (0,132 нм). Существуют также соединения, молекулы которых содержат несколько циклических структур.

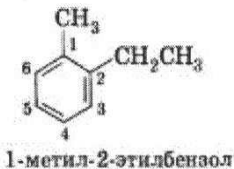
Изомерия и номенклатура

Для гомологов бензола характерна изомерия положения нескольких заместителей. Простейший гомолог бензола — толуол (метил-бензол) не имеет таких изомеров, следующий гомолог представлен в виде четырех изомеров:

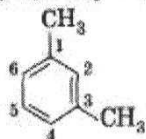


этилбензол 1,2-диметилбензол 1,3-диаметилбензол 1,4-диметилбензол
 (орто-ксилол) (мета-ксилол) (пара-ксилол)

Основой названия ароматического углеводорода с небольшими заместителями является слово бензол. Атомы в ароматическом кольце нумеруют, начиная от старшего заместителя к младшему:



Если заместители одинаковы, то нумерацию проводят по само-

му короткому пути: например, вещество  называется

1,3-диметилбензол, а не 1,5-диметилбензол.

По старой, но до сих пор часто используемой номенклатуре положения 2 и 6 называют орто- положениями, 4 — пара-, а 3 и 5 — жета-положениями.

Физические свойства

Бензол и его простейшие гомологи в обычных условиях весьма токсичные жидкости с характерным неприятным запахом. Они плохо растворяются в воде, но хорошо — в органических растворителях.

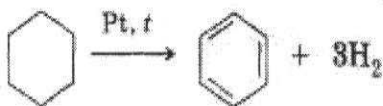
Способы получения

Основным источником промышленного получения бензола и его гомологов является нефть и каменноугольная смола — один из продуктов сухой перегонки (коксования) каменного угля.

Среди синтетических способов получения аренов можно выделить две группы: получение собственно ароматического кольца и введение в кольцо углеводородного заместителя.

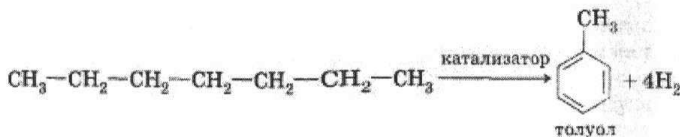
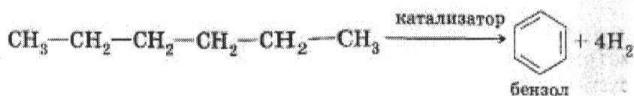
Для получения бензола и его гомологов можно использовать следующие реакции:

1. Дегидрирование циклогексана

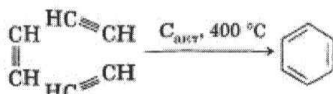


2. Ароматизация (дегидроциклизация) алканов. Алканы с шестью или более углеродными атомами в цепи в присутствии катализатора циклизуются с образованием бензола и его производных:

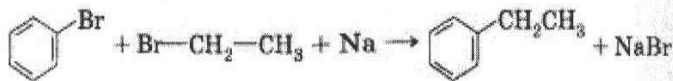
Ввести углеводородный заместитель в ароматическое кольцо (провести алкилирование) можно несколькими способами.



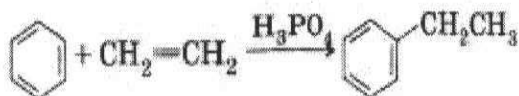
3. Тримеризация ацетилена



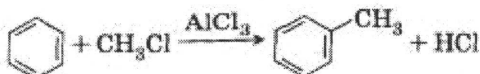
4. Синтез Вюрца. Это модификация уже известного нам способа получения алканов:



5. Алкилирование. Взаимодействие бензола и алкена в присутствии кислоты дает ароматический углеводород:



Другой способ введения заместителя — реакция бензола с галогенопроизводным в присутствии хлорида алюминия.

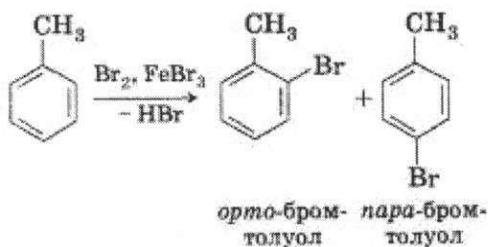


Химические свойства

Реакции замещения

Ароматические углеводороды вступают в реакции замещения.

1. Бромирование. При реакции с бромом в присутствии катализатора, бромида железа(III), один из атомов водорода в бензольном кольце может замещаться на атом брома:



2. Нитрирование. Большое промышленное значение ва и его гомологов. При взаимодействии ароматического углеводорода с азотной кислотой в присутствии серной (смесь серной и азотной кислот называют нитрующей смесью) происходит замещение атома водорода на нитрогруппу —NO₂. Восстановлением образовавшегося в этой реакции нит-

робензола получают анилин — вещество, которое применяется для получения анилиновых красителей. Эта реакция носит имя замечательного русского химика Зинина.

Реакции присоединения

Ароматические соединения могут вступать и в реакции присоединения к бензольному кольцу. При этом образуются циклогексан или его производные.

1. Гидрирование. Каталитическое гидрирование бензола протекает при более высокой температуре, чем гидрирование алкенов.

2. Хлорирование. Реакция идет при освещении ультрафиолетовым светом и является свободнорадикальной.

Электрофильное замещение

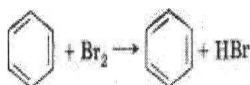
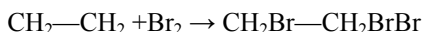
Реакции замещения (бромирования и нитрования), упомянутые выше, протекают под воздействием электрофильных частиц, т. е. являются реакциями электрофильного замещения. Интересно, что они только формально (по конечному результату) относятся к реакциям замещения, а на самом деле это последовательность реакций присоединения и отщепления.

Механизм реакции электрофильного замещения.

Ароматическая структура бензола и подобных ему соединений обладает повышенной устойчивостью, и нарушение ее энергетически невыгодно. Это оказывает влияние на химические свойства ароматических соединений.

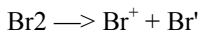
Наличие π -системы, области повышенной электронной плотности, делает структуру бензола выгодной для воздействия элек-трофилов, но, в отличие от непредельных соединений, эти реакции протекают не как присоединение, а как замещение.

Сравним механизмы реакций бромирования этена и бензола:



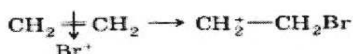
Присоединение брома к этену начинается с электрофильной атаки, которую мы формально, для упрощения рассуждений, представим как взаимодействие электронов π -связи с катионом брома.

Электрофильная частица, катион брома, образуется при гетеродитическом расщеплении связи $\text{Br}-\text{Br}$, в результате которого появляется два иона:

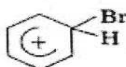


Катион брома взаимодействует с молекулой этена и образует π -комплекс. При взаимодействии катиона брома с π -системой ароматического кольца также образуется π -комплекс, который отличается от соответствующей структуры, образованной этеном, тем, что незанятая орбиталь Br^+ в случае реакции с ароматическим соединением перекрывается с несколькими p -орбиталями, π -системой в целом.

Следующей переходной частицей после π -комплекса, образованного этеном и катионом брома, является карбокатион:



Реакция с участием бензола развивается аналогично, а образовавшийся карбокатион обычно называют σ -комплексом:



Обратите внимание, что образование этого комплекса приводит к переходу одного из атомов углерода в sp^3 -гибридизацию, нарушению циклической π -системы (ароматичности), снижению устойчивости соединения.

По этой причине, в отличие от реакции бромирования алкена, которая заканчивается присоединением аниона брома к карбокаатиону и образованию 1,2-дибромэтана.

π -комплекс стабилизируется в результате отщепления протона, и происходит восстановление ароматичности:

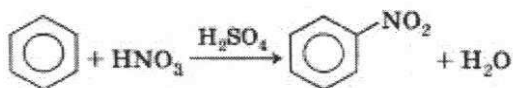
Таким образом, мы показали, что невыгодность нарушения ароматичности, которое происходит при нарушении цикличности π -системы, приводит к затруднению реакций присоединения к ароматическим системам и большей вероятности реакций замещения.

π -Система бензольного кольца является менее реакционноспособной структурой, чем π -связь в алкенах, поэтому для успешного протекания реакций необходимо применение катализаторов.

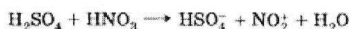
Катализатором описанной выше реакции является

бромид железа(III), который, присоединяясь к молекуле брома, способствует образованию частицы Br^+ — активного электрофила. По электрофильному механизму идут многие реакции, в которых принимает участие бензол и другие ароматические соединения

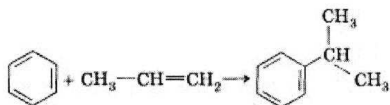
Нитрирование



Образование электрофила протекает яри взаимодействии азотной и серной кислот:



Алкилирование (введение алкильного заместителя) с участием алкена:



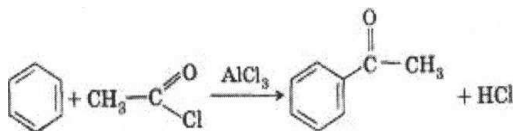
Реакция протекает при участии электрофила — карбокатиона:



Электрофил — карбокатион может быть получен и другим способом:



В данном случае карбокатион образуется при отщеплении хлора от хлорэтана под воздействием катализатора — AlCl_3 . Ацилирование (введение ацильной группы)



Ориентирующее действие заместителей

В молекуле бензола все атомы углерода эквивалентны. Элек-трофил может с равной вероятностью заместить катион водорода при любом из них. Но в случае наличия хотя бы одного заместителя реакция становится неоднозначной.

В молекуле бензола все атомы углерода эквивалентны. Элек-трофил может с равной вероятностью заместить катион водорода при любом из них. Но в случае наличия хотя бы одного заместителя реакция становится неоднозначной.

Влияние заместителей при бензольном кольце на направление реакции электрофильного замещения называют ориентирующим действием заместителей.

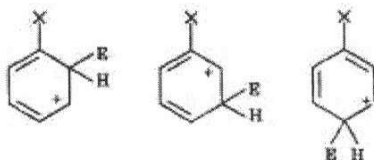
Можно однозначно сформулировать правило:

- донорные, подающие электронную плотность заместители

направляют реакции электрофильного замещения во 2, 4, 6 (орто-, пара-) положения, как правило, повышают скорость реакции и называются заместителями (ориентантами) первого (I) рода;

- акцепторные, принимающие электронную плотность заместители направляют реакции электрофильного замещения в 3, 5 (мета-) положения, снижают скорость реакции и называются заместителями второго рода.

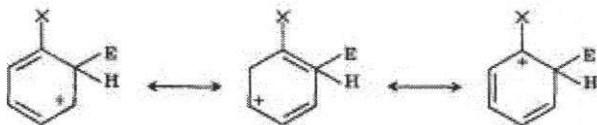
Для того чтобы объяснить это, надо рассмотреть устойчивость промежуточной частицы — P- комплекса, который образуется на одной из стадий реакции. Электрофил может присоединиться к разным атомам углерода. При этом образуется три варианта частиц:



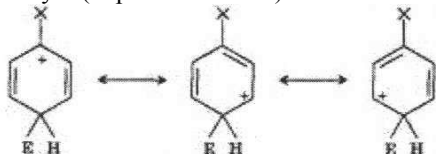
Наиболее устойчивый P-комплекс и определит направление реакции.

Для оценки устойчивости переходного состояния воспользуемся теорией резонанса. По этой теории каждая переходная частица будет описываться набором граничных (канонических) структур, образуя

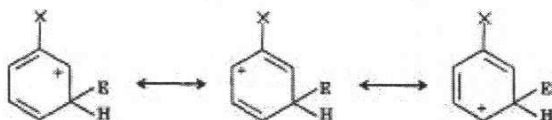
Атака по атомам 2 и 6 (орто-положения)



Атака по атому 4 (пара-положение)



Атака по атомам 3 и 5 (мета-положения)



щихся при «перетекании» электронной плотности в системе сопряженных кратных связей:

Видно, что при направлении атаки электрофила в сторону атомов 2, 4 и 6 образуется ρ -комплекс, причем одна из граничных структур содержит положительный заряд на атоме углерода, при котором находится заместитель. Если заместитель донорный, обладает положительным индуктивным или мезомерным эффектом, то именно эти структуры будут стабилизированы за счет частичной скомпенсированности положительного заряда.

Наличие акцепторного, обладающего отрицательным индуктивным или мезомерным эффектом заместителя приведет к уменьшению стабильности таких граничных структур и ρ -комплекса в целом. В случае атаки по направлению атомов 3 и 5 не образуется ни одной структуры с положительным зарядом на атоме углерода при заместителе. В связи с этим наличие акцепторного заместителя не приведет к существенному снижению устойчивости переходного состояния именно в этом случае.

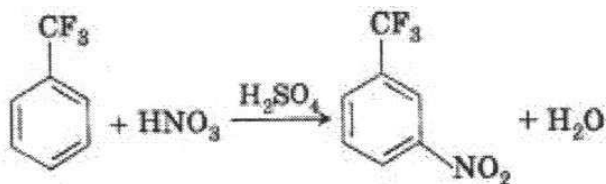
Характер электронных эффектов групп атомов мы обсуждали в § 9. Одним из заместителей с положительным индуктивным эффектом мы назвали металльную группу — CH_3 . Эта группа является ориентантом первого рода. Поэтому метилбензол (толуол) будет нитроваться в положения 2, 4, 6.

Образовавшееся соединение 2,4,6-тринитротолуол (тол, тротил) применяется как взрывчатое вещество.

В те же положения будет происходить бромирование гидроксид-бензола (фенола). Гидроксильная группа является ориентантом первого рода, так как обладает неподеленной парой электронов и проявляется *+M-эффект*.

Стабилизация промежуточной частицы, ρ -комплекса, происходит за счет перекрывания орбитали кислорода, на которой находится неподеленная пара электронов, и незаполненной орбитали углерода. При этом происходит образование дополнительной связи по донорно-акцепторному механизму. Таким образом, неподеленная электронная пара кислорода гидроксильной группы и сопрягается с ρ -системой бензольного кольца (p — n -сопряжение).

Акцепторная, обладающая $-I$ -эффектом группа — CF_3 в молекуле трифторметилбензола направляет реакции электрофильного замещения в 3 или 5 положение



Т а б л и ц а 1. Влияние заместителей на ароматическое кольцо

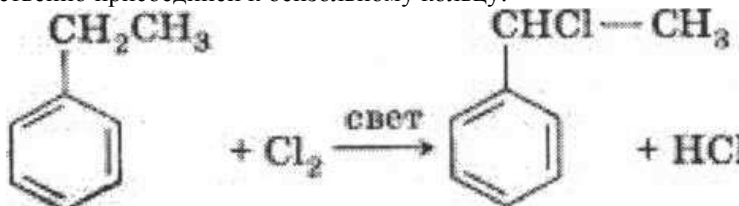
Соединение	Заместитель	Электронный эффект	Род заместителя	Направление реакции замещения
Толуол	—CH ₃ , метил	+I	I	2-, 4-, 6-
Фенол	—OH, гидроксил	-I, +M	I	2-, 4-, 6-
Анилин	—NH ₂ , аминогруппа	-I, +M	I	2-, 4-, 6-
Хлорбензол	—Cl, хлор	-I, +M	I	2-, 4-, 6-
Трифторметилбензол	—CF ₃ , трифторметил	-I	II	3-, 5-
Бензойная кислота	—COOH, карбоксил	-I, -M	II	3-, 5-
Нитробензол	—NO ₂ , нитрогруппа	-I, -M	II	3-, 5-
Бензальдегид	 карбонильная группа	-I, -M	II	3-, 5-

Заместители, обладающие различными ориентирующими свойствами, представлены в таблице 4. *Реакции по алкильному заместителю.*

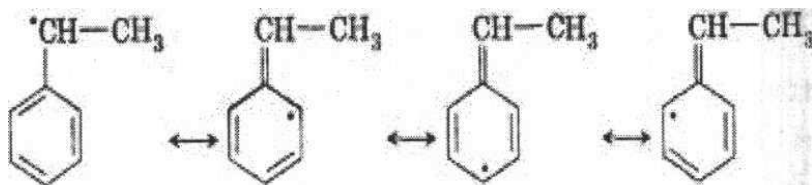
Рассмотрим эти реакции на примере гомолога бензола — толуола.

Как уже было показано выше, металльная группа проявляет положительный индуктивный эффект по отношению к бензольному кольцу. Соответственно бензольное кольцо обладает отрицательным индуктивным эффектом по отношению к металльной группе. В результате этого

она становится значительно более активной по сравнению с метальной группой в алифатических соединениях. Ал-кильные производные бензола гораздо охотнее и при более мягких условиях вступают в реакции свободнорадикального замещения (например, хлорирования) на свету, причем замещается водород в основном при атоме, который непосредственно присоединен к бензольному кольцу:



Дело в том, что свободный радикал с неспаренным алектроном у этого атома стабилизируется засчет распределения электрэлектрона по атомам ароматической системы (делокализации).

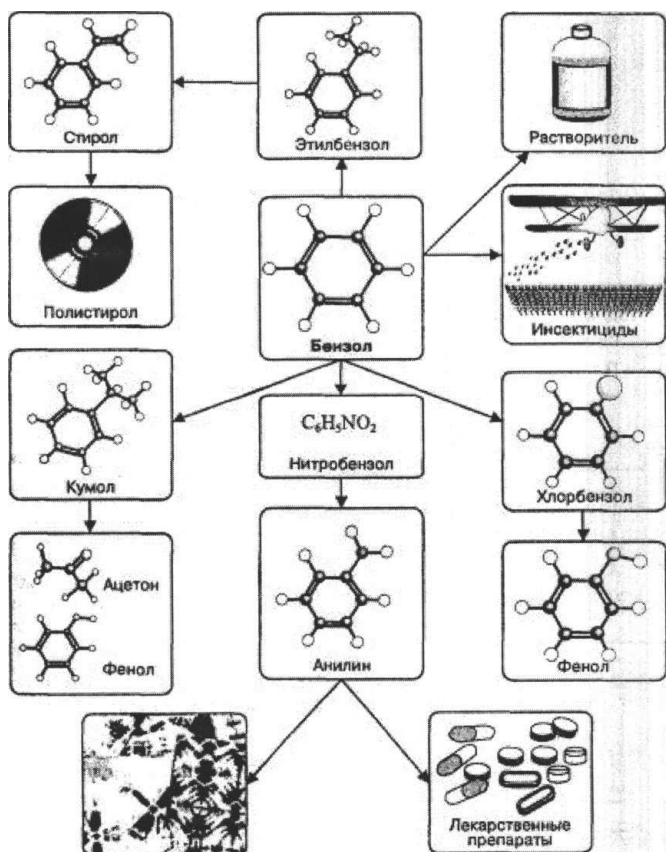


Кроме того, толуол можно окислить водным раствором перманганата калия, подкисленного серной кислотой, собразованием бензойной кислоты. Подобная реакция совершенно нехарактерна для алканов.

Применение бензола и его гомологов

Бензол применяется как растворитель и сырье для получения многочисленных и очень важных ароматических соединений, которые используются для производства красителей (анилин), полимеров(стирол, фенол, анилин), лекарственных препаратов (схема 6). Нитрованием толуола получают 2,4,6-тринитротолуол (тол, тротил) — мощное взрывчатое вещество.

Схема 1. Применение бензола



Окисление толуола, как уже было показано выше, дает бензойную кислоту, которая также является полупродуктом для получения многих важных органических соединений, применяется как сильный консервант (именно благодаря наличию большого количества бензойной кислоты долго не портятся некоторые ягоды — брусника, клюква). Продукт окисления 1,4-диметилбензола (пара-ксилола) — терефталевая кислота применяется для получения полимерного материала — полиэфирного волокна лавсана.

Контрольные вопросы:

1. Какие вещества относятся к предельным углеводородам?
2. Дайте общую формулу предельных углеводородов.
3. Приведите формулы предельных углеводородов.
4. Какие вещества относятся к непредельным углеводородам?
5. Дайте общую формулу непредельных углеводородов.
6. Приведите формулы непредельных углеводородов.
7. Приведите примеры ароматических углеводородов.

Тема 17. Кислородосодержащие органические соединения

Вопросы

1. Спирты и фенолы.
2. Альдегиды и карбоновые кислоты.
3. Сложные эфиры, жиры.
4. Углеводы.

1. Вопрос

Спирты и фенолы

Таблица. Физические свойства спиртов и фенолов

Название	Формула	d_4^{20}	$t_{плС}$	$t_{кипС}$
Спирты				
метиловый	CH_3OH	0,792	-97	64
этиловый	C_2H_5OH	0,79	-114	78
пропиловый	$CH_3CH_2CH_2OH$	0,804	-120	92
изопропиловый	$CH_3-CH(OH)-CH_3$	0,786	-88	82
бутиловый	$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	0,81	-90	118
вторбутиловый	$CH_3CH_2CH(CH_3)OH$	0,808	-115	99
третбутиловый	$(CH_3)_3C-OH$	0,79	+25	83
циклогексанол	$C_6H_{11}OH$	0,962	-24	161
бензиловый	$C_6H_5CH_2OH$	1,046	-15	205
этиленгликоль	$HOCH_2CH_2OH$	1,113	-15,5	198
глицерин	$HO-CH_2-CH(OH)-CH_2OH$	1,261	-18,2	290
Фенолы				
фенол	C_6H_5OH	1,05(43)	43	180
пирокатехин	<i>o</i> - $C_6H_4(OH)_2$	-	105	245
резорцин	<i>m</i> - $C_6H_4(OH)_2$	-	110	281
гидрохинон	<i>p</i> - $C_6H_4(OH)_2$	-	170	285

Одноатомные спирты

Общая формула гомологического ряда предельных одноатомных спиртов – $C_nH_{2n+1}OH$.

Изомерия

1. Изомерия углеродного радикала (начиная с C_4H_9OH).
2. Изомерия положения гидроксильной группы, (начиная с C_3H_7OH).
3. Межклассовая изомерия с простыми эфирами (CH_3-CH_2-OH и CH_3-O-CH_3).

Название спиртов включает в себя наименование соответствующего углеводорода с добавлением суффикса -ол (положение гидроксильной группы указывают цифрой) или к названию углеводородного радикала добавляется слово "спирт"; также часто встречаются тривиальные (бытовые) названия:

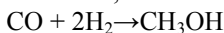
CH_3-OH - метанол, метиловый спирт; CH_3-CH_2-OH - этанол, этиловый спирт; $CH_3-CH-CH_3$ - пропанол-2, изопропиловый спирт. I

ОН

Получение

В промышленности.

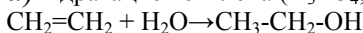
1. Метанол синтезируют из синтез-газа на катализаторе (ZnO , Cu) при $250^\circ C$ и $402,5=88$ 5-10 МПа:



Ранее метанол получали сухой перегонкой древесины без доступа воздуха.

2. Этанол получают:

a) гидратацией этилена (H_3PO_4 ; $280^\circ C$; 8 МПа)

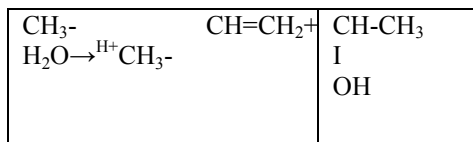


b) брожением крахмала (или целлюлозы):

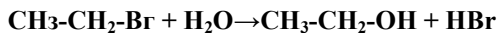
крахмал $C_6H_{12}O_6$ (**глюкоза**) $\xrightarrow{\text{ферменты}}$ $2C_2H_5OH + 2CO_2 \uparrow$ (источник крахмала - зерно, картофель)

В лаборатории.

1. Гидратация алкенов (согласно правилу Марковникова):



2. Гидролиз галогенопроизводных углеводородов:



Чтобы сдвинуть равновесие вправо, добавляют щёлочь, которая связывает образующийся HBr .

3. Восстановление карбонильных соединений:

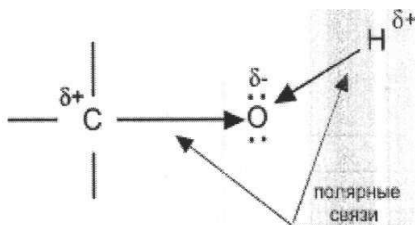
Альдегиды образуют первичные спирты, а кетоны - вторичные.

Химические свойства

CH ₃ -CH ₂ -	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\xrightarrow{2[\text{H}]}$	CH ₃ -CH ₂ -	-CH ₂ OH
------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------	------------------------------------	---------------------

CH ₃ -	$\begin{array}{c} \text{-C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	$\xrightarrow{2[\text{H}]}$	CH ₃ -	-CH	-CH ₃
				I	
				OH	

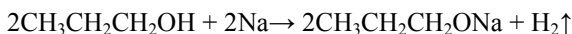
Свойства спиртов ROH определяются наличием полярных связей O H⁺ и C⁺-O и неподеленных электронных пар на атоме кислорода.

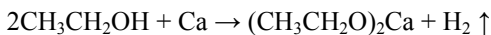


При реакции спиртов возможно разрушение одной из двух связей: C-OH (с отщеплением гидроксильной группы) или O-H (с отщеплением водорода). Это могут быть реакции замещения, в которых происходит замена OH или H, или элиминирование (отщепление), когда образуется двойная связь. На реакционную способность спиртов большое влияние оказывает строение радикалов, связанных с гидроксильной группой.

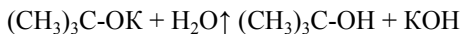
1. Реакции с разрывом связи RO—H

1. Спирты реагируют с щелочными и щелочноземельными металлами, образуя солеобразные соединения - алкоголяты. Со щелочами спирты не взаимодействуют.

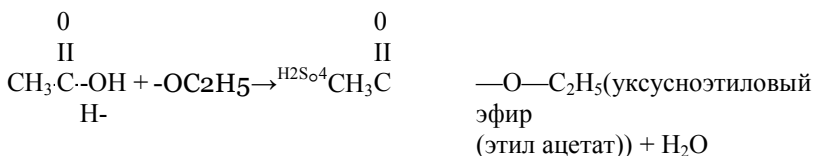




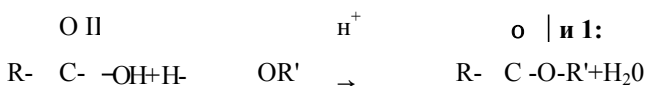
В присутствии воды алкоголяты гидролизуются:



Это означает, что спирты - более слабые кислоты, чем вода. 2. Взаимодействие с органическими кислотами (реакция этерификации) приводит к образованию сложных эфиров.

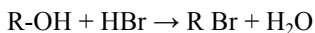


В общем виде

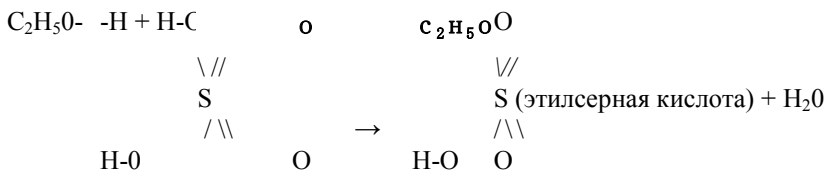


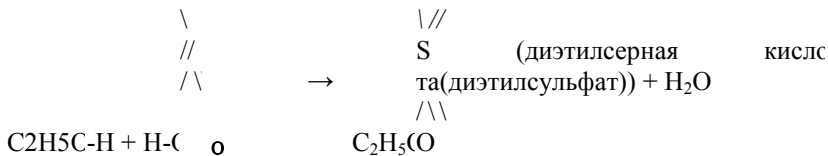
II. Реакции с разрывом связи R—OH.

1. С галогеноводородами:



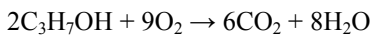
2. С концентрированной серной кислотой





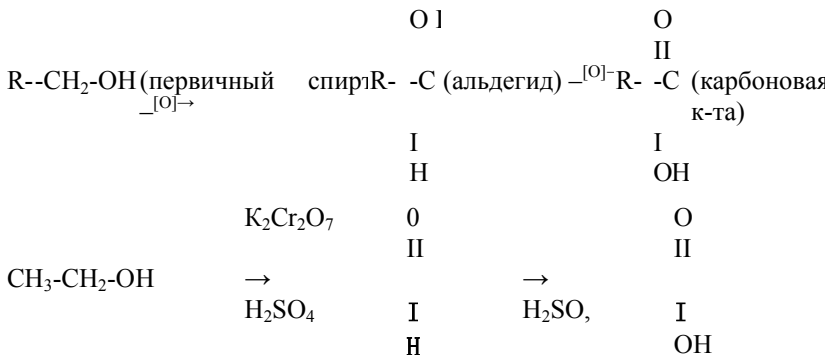
III. Реакции окисления

1. Спирты горят:



2. При действии окислителей:

а) первичные спирты превращаются в альдегиды (или в карбоновые кислоты)



б) вторичные спирты окисляются до кетонов

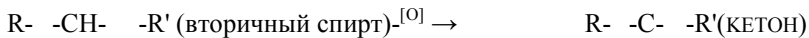
O

II



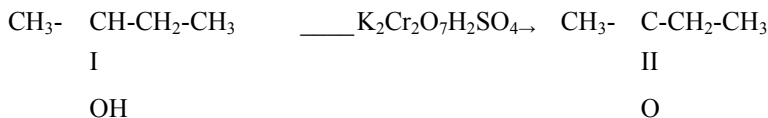
I

H



I
OH

II O

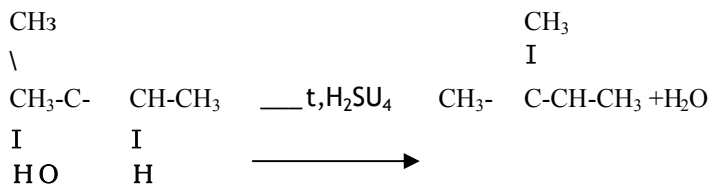


с) третичные спирты устойчивы к действию окислителей.

IV. Дегидратация

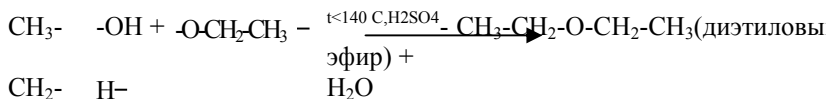
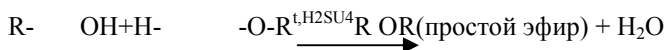
Протекает при нагревании с водоотнимающими реагентами.

1. Внутримолекулярная дегидратация приводит к образованию алкенов $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH} \xrightarrow{t^\circ\text{C} \rightarrow 140^\circ\text{C}, \text{H}_2\text{SO}_4} \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$



При отщеплении воды от молекул вторичных и третичных спиртов атом водорода отрывается от соседнего наименее гидрогенизированного атома углерода; образующийся алкен содержит наибольшее число заместителей при двойной связи (правило Зайцева).

2. Межмолекулярная дегидратация даёт простые эфиры

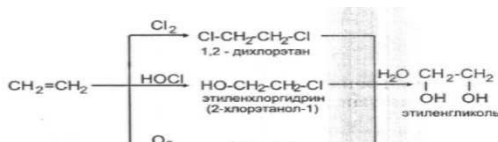


Обе реакции конкурируют между собой. Увеличение температуры и разбавление инертным растворителем благоприятствуют внутримолекулярному процессу.

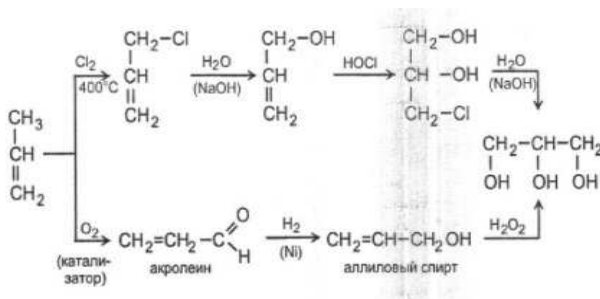
Многоатомные спирты

Получение

1. Этиленгликоль (этандиол-1,2) синтезируют из этилена различными способами:



2. Глицерин (пропантриол -1,2,3) получают гидролизом жиров (см. "Жиры") или из пропилена по схемам. В общем виде



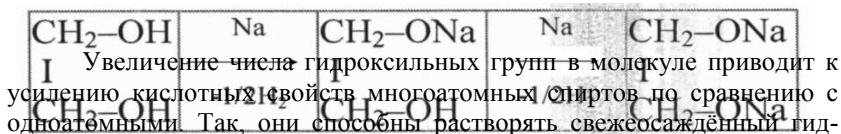
Физические свойства

Этиленгликоль и глицерин - бесцветные, вязкие жидкости, хорошо растворимые в воде, имеют высокие температуры кипения.

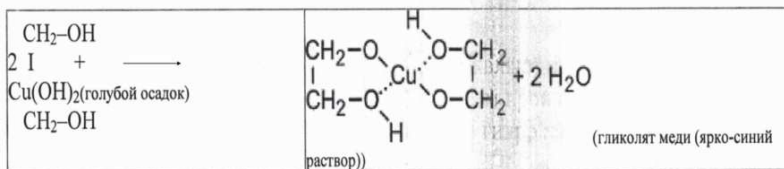
Химические свойства

Для многоатомных спиртов характерны основные реакции одноатомных спиртов. В отличие от них, они могут образовывать производные по одной или по нескольким гидроксильным группам, в зависимости от условий проведения реакций.

Многоатомные спирты, как и одноатомные, проявляют свойства кислот при взаимодействии с активными металлами, при этом происходит последовательное замещение атомов водорода в гидроксильных группах.

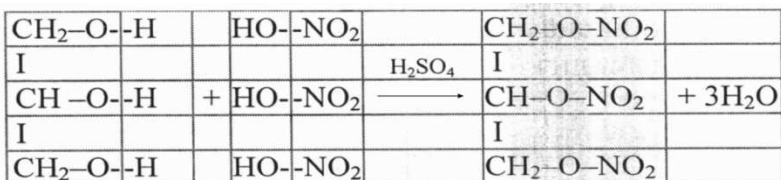


роксид меди (II) с образованием внутрикомплексных соединений:

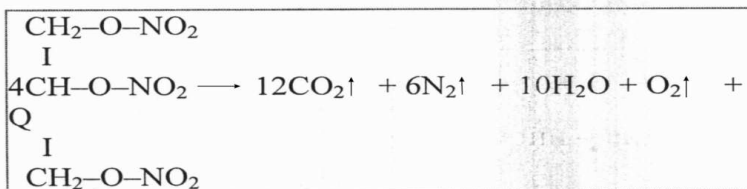


(одноатомные спирты с Cu(OH)_2 не реагируют).

Глицерин легко нитруется, давая тринитроглицерин - сильное взрывчатое вещество (основа динамита):



При его взрыве выделяется большое количество газов и тепла:



Применение

Этиленгликоль применяют:

1. в качестве антифриза;
2. для синтеза высокомолекулярных соединений (например, лавсана).

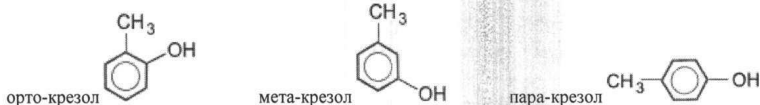
Глицерин применяют:

1. в парфюмерии и в медицине (для изготовления мазей, смягчающих кожу);
2. в кожевенном производстве и в текстильной промышленности;
3. для производства нитроглицерина.

Фенолы

Фенолы содержат гидроксил непосредственно связанный с атомом углерода ароматического кольца. По числу гидроксильных

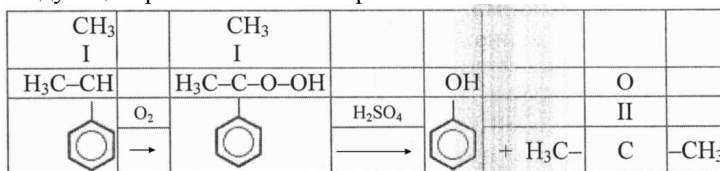
групп, присоединенных к кольцу, фенолы подразделяются на одно-, двух- и многоатомные. Изомерия фенолов обусловлена взаимным положением заместителей в бензольном кольце.



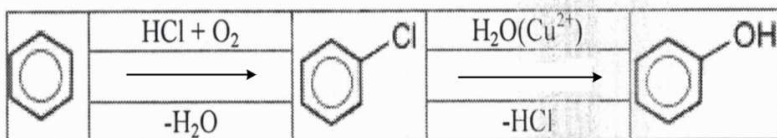
Получение

Фенол в промышленности получают:

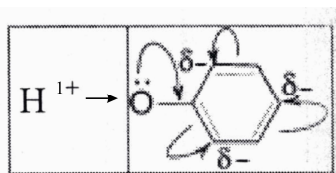
1) окислением изопропилбензола (кумола) в гидроперекись с последующим разложением её серной кислотой.



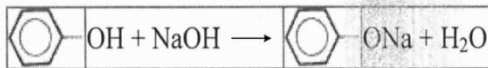
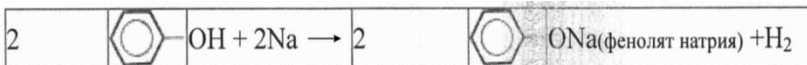
2) из бензола по способу Рашига:



1. Кислотные свойства у фенолов выражены сильнее, чем у спиртов. В результате сопряжения неподелённой пары электронов кислородного атома с π O-атома перемещается частично на связь C-O, увеличивая при этом электронную плотность в бензольном ядре (в особенности в орто- и пара-положениях). Электронная пара связи O-H сильнее притягивается к атому кислорода, способствуя тем самым созданию большего положительного заряда на атоме водорода гидроксильной группы и, следовательно, отщеплению этого водорода в виде протона.



Фенолы, в отличие от спиртов, образуют феноляты не только при взаимодействии с активными металлами, но и с водными растворами щелочей



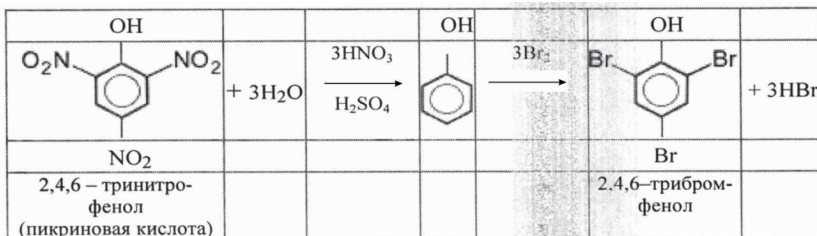
Образование фиолетового окрашивания при добавлении раствора FeCl₃ служит качественной реакцией, идентифицирующей фенолы:

Фенолы - очень слабые кислоты, поэтому феноляты легко гидролизуются и разрушаются не только сильными, но и очень слабыми кислотами.

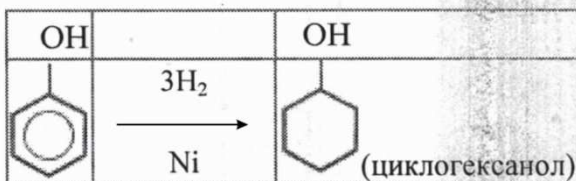
Фенолы образуют простые эфиры (синтез Вильямсона) и сложные эфиры и сложные эфиры

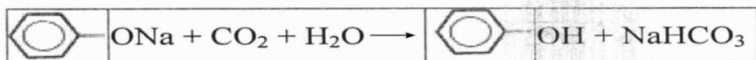
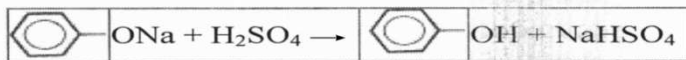


2. Реакции бензольного кольца. Гидроксильная группа у фенолов является очень сильным орто- и пара-ориентантом. Реакции замещения атомов водорода в бензольном кольце протекают в более мягких условиях, чем у бензола. При бромировании и нитровании могут быть получены 2,4,6- тризамещенные производные



3. Гидрирование





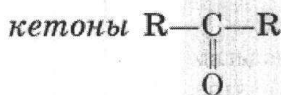
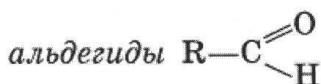
Применение

Фенол применяется при производстве фенолформальдегидных смол, в фармацевтической промышленности и как антисептик (карболовая кислота). Гидрохинон (1,4-диоксибензол) - проявитель в фотографии.

а) Вопрос

Альдегиды и карбоновые кислоты

Альдегиды и кетоны - это производные углеводородов, содержащие функциональную карбонильную группу CO . В альдегидах карбонильная группа связана с атомом водорода и одним радикалом, а в кетонах с двумя радикалами. Общие формулы:



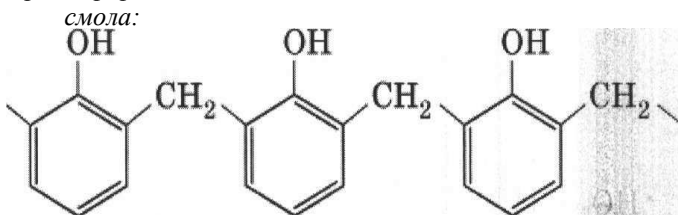
Названия распространенных веществ этих классов приведены в табл. 10. Метаналь - бесцветный газ с резким удушающим запахом, хорошо растворим в воде (традиционное название 40 %-ного раствора — *формалин*), ядовит. Последующие члены гомологического ряда альдегидов - жидкости и твердые вещества.

Простейший кетон - пропанон-2, более известный под названием *ацетон*, при комнатной температуре - бесцветная жидкость с фруктовым запахом, $t_{\text{кн}} = 56,24^\circ\text{C}$. Хорошо смешивается с водой.

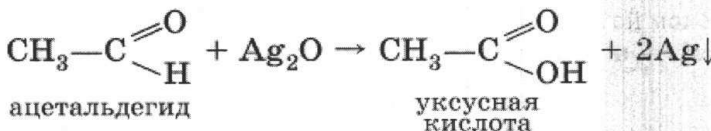
Химические свойства альдегидов и кетонов обусловлены присутствием в них карбонильной группы CO ; они легко вступают в реакции присоединения, окисления и конденсации.

одновременно:

Затем промежуточный продукт реагирует с другой молекулой фенола, и в результате получается продукт поликонденсации — фенолформальдегидная смола:



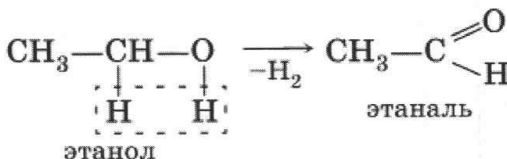
Качественная реакция на альдегидную группу - реакция «серебряного зеркала», т. е. окисление группы $C(H)O$ с помощью оксида серебра (I) в присутствии гидрата аммиака:

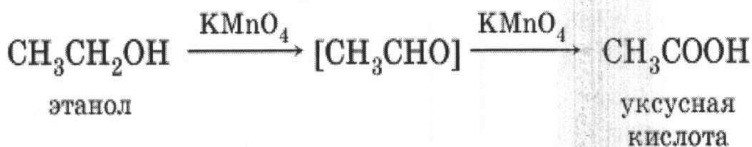


Аналогично протекает реакция с $\text{Cu}(\text{OH})_2$, при нагревании появляется красный осадок оксида меди (I) Cu_2O .

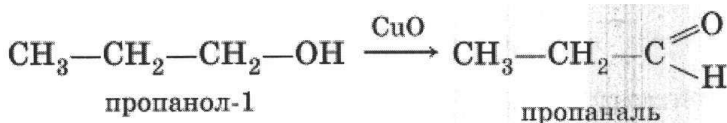
Получение: общий способ для альдегидов и кетонов - *дегидрирование* (окисление) спиртов. При дегидрировании первичных спиртов получают **альдегиды**, а при дегидрировании вторичных спиртов - **кетоны**. Обычно дегидрирование протекает при нагревании (300 °С) над мелкоиздробленной медью

При окислении первичных спиртов **сильными** окислителями (перманганат калия, дихромат калия в кислотной среде) процесс трудно остановить на стадии получения альдегидов; альдегиды легко окисляются до соответствующих кислот:





Более подходящим окислителем является оксид меди (II)



Ацетальдегид в **промышленности** получают по реакции Кучерова. Наибольшее применение из альдегидов имеют метаналь и этаналь. *Метаналь* используют для производства пластмасс (фенопластов), взрывчатых веществ, лаков, красок, лекарств. *Этаналь* - важнейший полупродукт при синтезе уксусной кислоты и бутадиена (производство синтетического каучука). Простейший кетон - ацетон используют в качестве растворителя различных лаков, ацетатов целлюлозы, в производстве кинофотопленки и взрывчатых веществ.

Карбоновые кислоты.

Карбоновые кислоты - это производные углеводородов, содержащие функциональную группу COOH {карбоксил}.

Формулы и названия некоторых распространенных карбоновых кислот приведены в табл. 11.

Традиционные названия кислот HCOOH (*муравьиная*), CH_3COOH (*уксусная*), $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (*бензойная*) и $(\text{COOH})_2$ (*щавелевая*) рекомендуется использовать вместо их систематических названий.

Формулы и названия кислотных остатков приведены в табл. 12.

Для составления названий солей этих карбоновых кислот (а также их сложных эфиров, см. ниже) обычно используются традиционные названия, например:

Na(HCOO) — формиат натрия
 Ca(CH₃COO)₂ — ацетат кальция
 Na(C₆H₅COO) — бензоат натрия
 K₂(-COO)₂, или K₂C₂O₄, — оксалат калия

Т а б л и ц а 11

Формула	Систематическое название	Традиционное название
HCOOH	Метановая	Муравьиная
CH ₃ COOH	Этановая	Уксусная
C ₂ H ₅ COOH	Пропановая	Пропионовая
C ₃ H ₇ COOH	Бутановая	Масляная
C ₄ H ₉ COOH	Пентановая	Валериановая
C ₆ H ₅ COOH	Бензолкарбоновая	Бензойная
COOH—COOH	Этандиовая	Щавелевая

Т а б л и ц а 12

Формула	Систематическое название	Традиционное название
HCOO—	Метаноат	Формиат
CH ₃ COO—	Этаноат	Ацетат
C ₂ H ₅ COO—	Пропаноат	Пропионат
C ₃ H ₇ COO—	Бутаноат	Бутират
C ₄ H ₉ COO—	Пентаноат	Валерат
C ₆ H ₅ COO—	Бензолкарбоксилат	Бензоат
(-COO-) ₂	Этандиоат	Оксалат

Низшие карбоновые кислоты - бесцветные жидкости с резким запахом. При увеличении молярной массы температура кипения возрастает. Карбоновые кислоты обнаружены в природе:

HCOOH — крапива, выделения муравьев, хвоя ели
 CH₃COOH — продукты скисания, брожение спиртовых жидкостей (образование уксуса)
 C₂H₅COOH — древесная смола
 C₃H₇COOH — сливочное масло
 C₄H₉COOH — корни травы валерианы
 C₆H₅COOH — гвоздичное масло
 (-COOH)₂ — щавель, шпинат, клевер, ревень, томаты, многие ягоды (в виде соли калия)

Простейшие карбоновые кислоты растворимы в воде, обратимо диссоциируют в водном растворе с образованием катионов водорода:



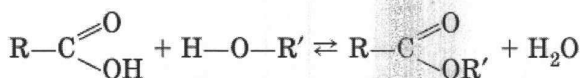
Применяют *муравьиную кислоту* как протраву при крашении шерсти, консервант фруктовых соков, отбеливатель, дезинфекционный препарат. *Уксусную кислоту* используют как сырье в промышленном синтезе красителей, медикаментов, ацетатного волокна, негорючей киноплёнки, органического стекла. Натриевые и калиевые соли высших карбоновых кислот - основные компоненты мыла.

3. Вопрос **Сложные эфиры, жиры**

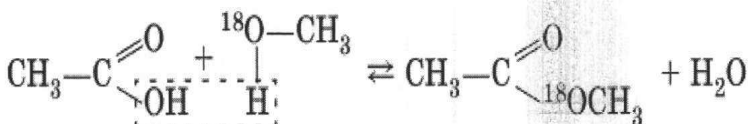
Сложные эфиры - продукты обменного взаимодействия карбоновых кислот со спиртами. Это взаимодействие называется реакцией *этери-*

фикации

Карбоновая кислота + Спирт \rightleftharpoons Сложный эфир + Вода



Механизм реакции этерификации был установлен при использовании спирта, меченного изотопом ^{18}O ; этот кислород после реакции оказался в составе **эфира** (а не воды):



Следовательно, в отличие от реакции нейтрализации неорганической кислоты щелочью ($\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$), в реакции этерификации карбоновая кислота всегда отдает группу **ОН**, спирт - атом **Н** (образуется вода). Реакция этерификации обратима; она лучше протекает в **кислотной** среде, обратная реакция (*гидролиз, омыление*) - в щелочной среде.

Формулы и названия распространенных сложных эфиров приведены в табл. 13.

Т а б л и ц а

Формула	Систематическое название	Традиционное название
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	Этилэтаноат	Этилацетат, уксусноэтиловый эфир
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOCH}_3$	Метилпропаноат	Метилпропионат, пропионометилловый эфир
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$	Этилбензолкарбоксилат	Этилбензоат, бензойноэтиловый эфир
HCOOC_6H_5	Фенилметаноат	Фенилформиат, муравьинофениловый эфир

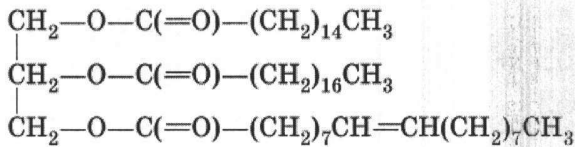
Среди сложных эфиров есть бесцветные низкокипящие горючие жидкости с фруктовым запахом, например: Используются сложные эфиры как растворители для лаков, красок и нитратов целлюлозы, носители фруктовых ароматов в пищевой промышленности. Сложные эфиры трехатомного спирта - глицерина и высших карбоновых кислот

$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ — запах бананов

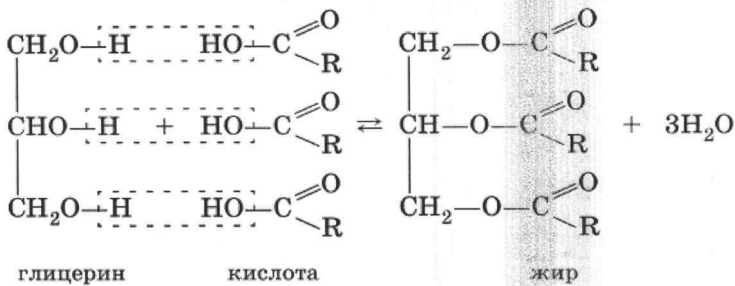
$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOCH}_3$ — запах яблок

(в общем виде RCOOH), например с формулами и названиями:

носят названия *жиров*. Примером жира будет смешанный сложный эфир глицерина и этих кислот:

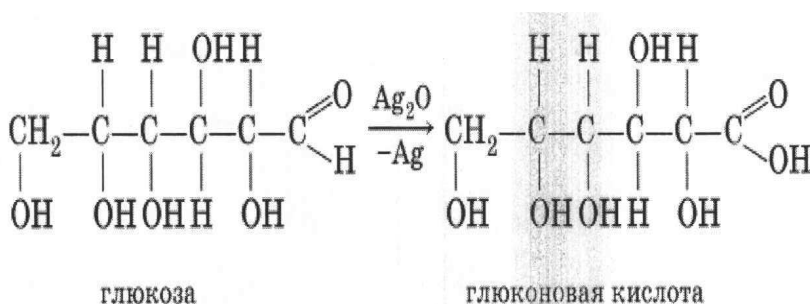


Чем выше содержание остатков олеиновой кислоты (или других ненасыщенных кислот), тем ниже температура плавления жира. Жидкие при комнатной температуре жиры называются *маслами*. Путем гидрогенизации, т. е. присоединения водорода по двойной связи, масла превращают в твердые жиры (например, растительное масло - в маргарин). Реакция этерификации (образования жира) обратима:



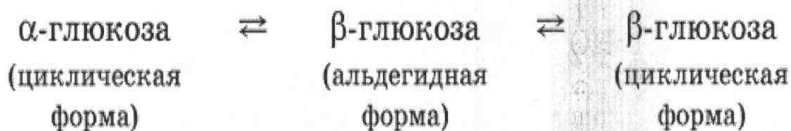
Глюкоза (*виноградный сахар*) и фруктоза (*фруктовый сахар*) являются структурными изомерами, их молекулярная формула $C_6H_{12}O_6$.

Глюкозу можно отличить от фруктозы так же, как любой альдегид от кетона, по реакции «серебряного зеркала» в аммиачном растворе Ag_2O

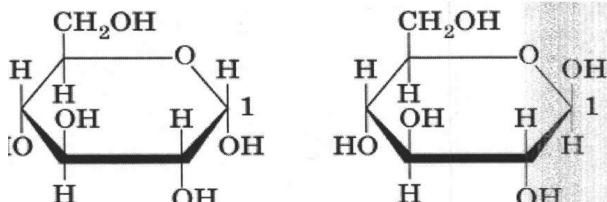


Этерификация глюкозы и фруктозы (например, уксусной кислотой) приводит к образованию сложных эфиров по всем пяти группам ОН (заменяются на ОСОСН_3).

Однако не все реакции, характерные для альдегидов, протекают с глюкозой; например, не идет реакция присоединения с участием гидросульфита натрия. Причина в том, что молекула глюкозы может существовать в трех изомерных формах, из которых две формы (? и ?) - **циклические**. В растворе все три формы находятся в состоянии равновесия, причем открытая (альдегидная) форма, приведенная выше, содержится в **наименьшем** количестве:

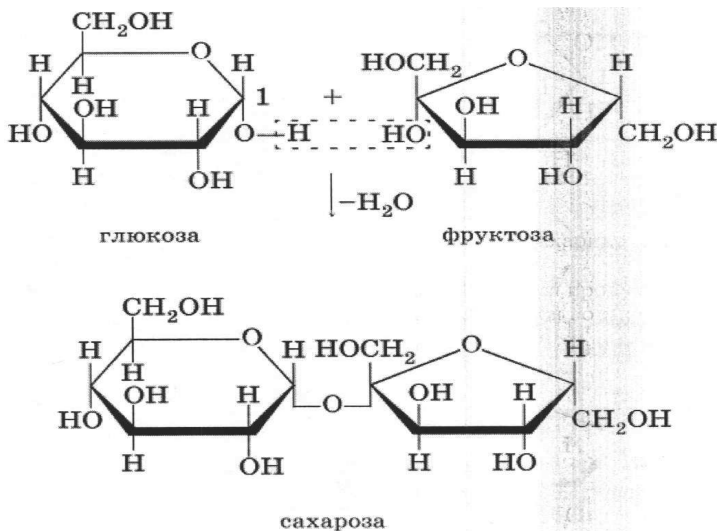
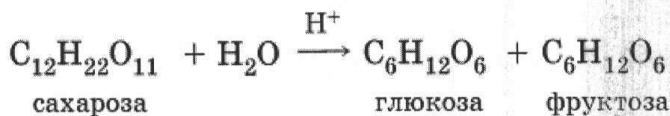


Циклические формы глюкозы не содержат альдегидной группы. Они отличаются друг от друга только пространственным расположением атома H и группы ОН у атома углерода C_1 (рядом с кислородом в цикле):



Дисахариды образуются из двух молекул моносахаридов путем межмолекулярной дегидратации.

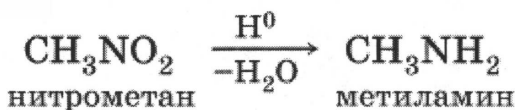
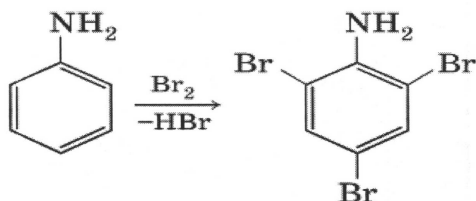
Так, сахароза (обычный сахар) $C_{12}H_{22}O_{11}$ является продуктом соединения остатков глюкозы и фруктозы за счет отщепления воды. При гидролизе в кислотной среде сахароза вновь переходит в моносахариды:



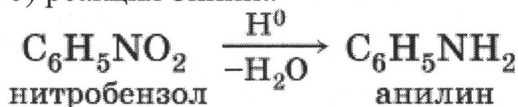
Получившаяся смесь — *инвертный сахар* - содержится в мёде. При $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ сахароза, теряя воду, превращается в бурую массу (*карамель*).

Полисахариды - крахмал и целлюлоза (клетчатка) - продукты поликонденсации (межмолекулярной дегидратации) соответственно ?-

а)



б) реакция Зинина



Амины используются в производстве растворителей для полимеров, лекарственных препаратов, кормовых добавок, удобрений, красителей. Очень ядовиты, особенно анилин (желто-коричневая жидкость, всасывается в организм даже через кожу).

2. Вопрос

Белки и нуклеиновые кислоты

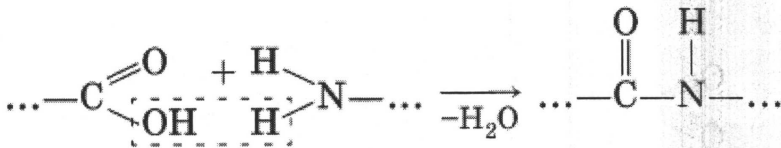
Белки - органические природные соединения; представляют собой биополимеры, построенные из остатков аминокислот. В молекулах белков азот присутствует в виде амидогруппы - C(O) - NH- (так называемая *пептидная связь* C -N). Белки обязательно содержат C, H, N, O, почти всегда S, часто P и др.

При гидролизе белков получают смесь аминокислот, например:

По числу остатков аминокислот в молекуле белка различают *дипептиды* (приведенный выше глицилаланин), *трипептиды* и т. д.

Природные белки (протеины) содержат от 100 до $1 \cdot 10^5$ остатков

аминокислот, что отвечает относительной молекулярной массе $1 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^7$. Образование макромолекул протеинов (*биополимеров*), т. е. связывание молекул аминокислот в длинные цепи, происходит при участии группы COOH одной молекулы и группы NH_2 другой молекулы:



Физиологическое значение белков трудно переоценить, не случайно их называют «носителями жизни». Белки - основной материал, из которого построен живой организм, т. е. протоплазма каждой живой клетки. При биологическом синтезе белка в полипептидную цепь включаются остатки 20 аминокислот (в порядке, задаваемом генетическим кодом организма). Среди них есть и такие, которые не синтезируются вообще (или синтезируются в недостаточном количестве) самим организмом, они называются *незаменимыми аминокислотами* и вводятся в организм вместе с пищей. Пищевая ценность белков различна; животные белки, имеющие более высокое содержание незаменимых аминокислот, считаются для человека более важными, чем растительные белки. **Нуклеиновые кислоты**

Название этих веществ происходит от латинского слова *питеив* — ядро и указывает, что нуклеиновые кислоты являются составной частью клеточных ядер.

Нуклеиновые кислоты — высокомолекулярные соединения с молекулярными массами от 200 до нескольких миллионов. Они были открыты в 1869 г. швейцарским химиком Ф. Мишером в ядрах лейкоцитов, входящих в состав гноя. Впоследствии нуклеиновые кислоты были обнаружены во всех растительных и животных клетках, вирусах, бактериях и грибах.

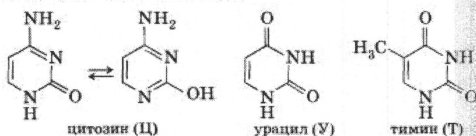
Различают два вида нуклеиновых кислот — дезоксирибонуклеиновые (сокращенно ДНК) и рибонуклеиновые (РНК). Различие в названиях объясняется тем, что молекула ДНК содержит моносахарид дезоксирибозу, а РНК — рибозу. В настоящее время известно большое число разновидностей ДНК и РНК, отличающихся друг от друга по строению и значению в обмене веществ. Они являются исключительно важными элементами клетки, обеспечивающими хранение и передачу генетической (наследственной) информации в живых организмах. ДНК находится преимущественно в хромосомах клеточного ядра (99% всей ДНК клетки), а также в митохондриях и хлоропластах. РНК входит в состав ядрышек, рибосом, митохондрий, пластид и цитоплазмы.

Молекула ДНК состоит из двух полинуклеотидных цепочек, спирально закрученных одна относительно другой.

Структурными компонентами (мономерами) каждой такой цепочки служат нуклеотиды, количество которых в молекулах нуклеиновых кислот бывает разным — от 80 в молекулах РНК до нескольких десятков тысяч в ДНК. В состав любого нуклеотида входит одно из азотистых оснований — аденин, гуанин, цитозин и тимин (у РНК вместо последнего — урацил), углевод пентоза (у ДНК, как уже говорилось, — дезоксирибоза $C_5H_{10}O_4$, а у РНК — рибоза $C_5H_{10}O_5$) и остаток фосфорной кислоты. Азотистые основания цитозин и тимин (урацил) называются пиримидиновыми, а аденин и гуанин — пуриновыми. Поэтому вполне логично предположить, что при полном гидролизе нуклеиновых кислот образуются смесь пиримидиновых и пуриновых оснований, моносахарид — пентоза (рибоза или дезоксирибоза) и фосфорная кислота.

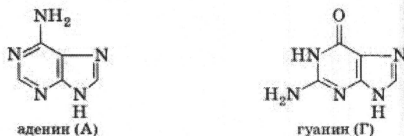
При мягком гидролизе нуклеиновых кислот образуются нуклеотиды, каждый из которых, как мы уже рассмотрели, состоит из трех частей. Строение каждой составляющей нуклеотида можно отразить с помощью формул:

Пиримидиновые основания

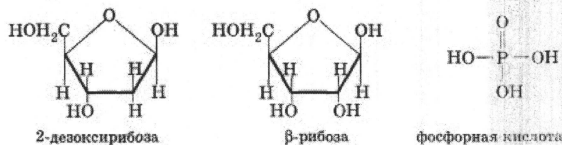


Пиримидиновые основания способны к таутомерии, которая показана выше на примере цитозина.

Пуриновые основания



Пентозы

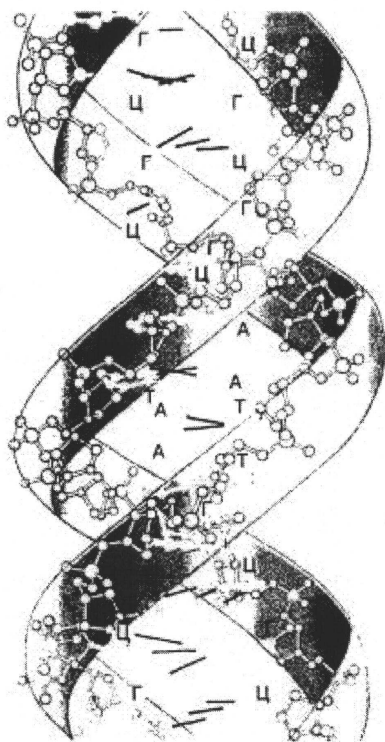


Нуклеиновые кислоты (НК), как и простые белки, имеют пер-

вичную, вторичную и третичную структуру. Чередование мононуклеотидов в полинуклеотидной цепи образует первичную структуру нуклеиновой кислоты точно так, как из аминокислот образуется белок. Вторичная структура ДНК представляет собой двойную спираль, состоящую из двух переплетенных полинуклеотидных цепей. Одна цепь изогнута в виде спирали и удерживает около себя вторую полинуклеотидную цепь. Образовавшаяся двойная спираль закручена вокруг общей оси, и азотистые основания обеих цепей обращены внутрь спирали. Здесь адениновые остатки одной цепи за счет водородных связей связаны с тиминовыми остатками второй цепи, а гуаниновые — с цитозиновыми (рис.).

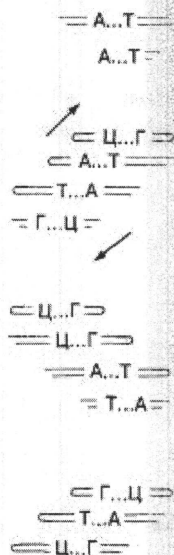
Благодаря такому взаимодействию оснований обеспечивается достаточная прочность двойной спирали ДНК.

Пары азотистых оснований, между которыми формируются водородные связи (А...Т; Г...Ц), называются комплементарными, т. е. взаимодополняющими друг друга.



а

А Аденин
Т Тимин
Г Гуанин
Ц Цитозин



б

Третичная структура нуклеиновых кислот — это пространственное расположение ДНК и РНК (в виде компактной палочки, клубка и т. д.).

ДНК и РНК локализуются в различных частях клетки, с этим и связаны их функциональные особенности.

ДНК является основным строительным материалом генов, в которых хранится наследственная информация организма. РНК выполняет различные функции, так как существует в виде трех разновидностей: рибосомальная (р- РНК), транспортная (т-РНК) и информационная (и-РНК). Последняя копирует наследственную информацию с участка молекулы ДНК-гена и переносит ее к месту сборки белковой молекулы, т-РНК присоединяет аминокислоты, р-РНК входит в состав рибосом.

Биологическая роль нуклеиновых кислот начала выясняться еще в 1940-х — начале 1950-х гг., когда впервые было установлено, что ДНК, взятая у одной разновидности бактерий и введенная в другую разновидность, заставляет последнюю производить потомство с признаками, имеющимися у первой разновидности. Отсюда вытекало, что вместе с ДНК была перенесена наследственная информация — приказ строить белковые молекулы определенного типа. Эти работы стали исходной точкой быстрого прогресса в области молекулярной генетики.

В общих чертах роль ДНК и РНК выглядит следующим образом. Молекулы ДНК, находящиеся в клеточных ядрах, хранят наследственную информацию, «записанную» в виде различной последовательности нуклеотидов. ДНК играет роль «матрицы», с которой «отпечатываются копии» молекул РНК, непосредственно участвующих в синтезе белка.

Роль РНК в процессе синтеза белка была подтверждена опытами, выполненными в начале 1960-х гг. Из клеток бактерий получили бесклеточную жидкость, содержащую все необходимые для синтеза белка ферменты, ранее находившиеся в клетке. Эта система была способна в течение некоторого времени осуществлять синтез белка, однако затем он замедлялся. В этот момент добавляли РНК и наблюдали возобновление синтеза белка. Можно было добавить и не природную, а синтетическую РНК: синтез белка продолжался и в этом случае. Когда добавка состояла из синтетической РНК, содержащей только один нуклеотид — урацил, образовывался полипептид, состоящий исключительно из фенилаланина. Дальнейшее развитие подобных опытов позволило расшифровать «генетический код»: установить, что каждая аминокислота имеет свои «шифры», записанные в виде последовательности трех нуклеотидов.

Контрольные вопросы:

1. Составьте структурные формулы важнейших азотосодержащих соединений.
2. Физические свойства белков.
3. Как происходит превращение белков в организмы?
4. Успехи в изучении и синтезе белков.
5. Объясните состав нуклеиновых кислот.
6. Где белки встречаются в природе и каковы их значение?
7. Опишите физические и химические свойства белков.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Химия : учебник для бакалавров / А. М. Голубев [и др.] ; под общ. ред. Г. Н. Фадеева. — М. : Издательство Юрайт, 2015. — 527 с. — Серия : Бакалавр. Базовый курс.

2. Химия для профессий и специальностей естественно-научного профиля. Учебник О. Габриелян, И. Остроумов, Е. Остроумова М.:Академия.-384с.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА ДЛЯ СТУДЕНТОВ

1. Химия для профессий и специальностей естественно-научного профиля: учеб. для НПО и СПО / Д.А. Князев. – М. : Академия,

2. Биохимия для технологов / А.Л. Новокшанова – М. :Юрайт, 2015.

3. Биохимия животных / Ю.В. Конопатов. – СПб. :Лань, 2015.

4. Неорганическая химия / Д.А. Князев. – М. :Юрайт, 2014.

5. Химия / Ю.М. Ерохин. – М. : Академия, 2014.

6. Аналитическая химия / Т.И. Хаханина, Н.Г. Никитина. – М. :Юрайт, 2014.

7. Аналитическая химия / Э.А. Александрова, Н.Г. Гайдукова. – М. :Юрайт, 2014.

8. Коллоидная химия. Физическая химия дисперсных систем / Ю.А. Ершов. – М. :ГЭОТАР-Медиа, 2014.

9. Биохимия / В.П. Комов, В.Н. Шведова. – М. :Юрайт, 2014

10. Биохимия сельскохозяйственной продукции / В.В. Рогожин, Т.В. Рогожина. – СПб. :ГИОРД, 2014.

Учебное издание

И.С. Иванова

Химия

Редактор Павлютина И.П.

Подписано в печать 24.11.2015 г. Формат 60x84 1/16.

Бумага типографская офсетная. Усл. печ. л. 9,06.

Тираж 25 экз. Изд. № 3936.

Издательство Брянский ГАУ.

243365 Брянская обл., Выгоничский р-он, с. Кокино