

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ОРЕНБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**Методические рекомендации для
самостоятельной работы обучающихся по дисциплине**

Б1.Б.09 Химия

Направление подготовки 35.03.01 Лесное дело

Профиль образовательной программы: Лесное хозяйство

Форма обучения очная

СОДЕРЖАНИЕ

1. Организация самостоятельной работы
2. Методические рекомендации по подготовке реферата/эссе
 - 2.1 Содержание реферата
 - 2.2 Оформление работы
 - 2.3 Критерии оценки реферата/эссе
3. Методические рекомендации по выполнению индивидуальных домашних задания
 - 3.1 Темы индивидуальных домашних заданий
 - 3.2 Содержание индивидуальных домашних заданий
 - 3.3 Порядок выполнения заданий
 - 3.4 Пример выполнения задания
4. Методические рекомендации по самостоятельному изучению вопросов
5. Методические рекомендации по подготовке к занятиям
 - 5.1 Лабораторная работа 1-2 (ЛР-1-2). Основные классы неорганических соединений: оксиды, основания, кислоты
 - 5.2 Лабораторная работа 3 (ЛР-3) Получение и изучение химических свойств солей
 - 5.3 Семинар 1 (С-1) Стехиометрические законы
 - 5.4 Лабораторная работа 4 (ЛР-4) Строение атома и периодический закон
 - 5.5 Лабораторная работа 5 (ЛР-5) Химическая связь
 - 5.6. Лабораторная работа 6-7 (ЛР-6-7) Химическая термодинамика
 - 5.7. Лабораторная работа 8 (ЛР-8) Химическая кинетика. Катализ
 - 5.8 Лабораторная работа 9 (ЛР-9) Химическое равновесие. Обратимые и необратимые реакции
 - 5.9 Лабораторная работа 10-11 (ЛР-10-11) Теория электролитической диссоциации. Растворы электролитов
 - 5.10 Лабораторная работа 12-13 (ЛР-12-13) Гидролиз солей. Водородный показатель выражения концентрации растворов
 - 5.11 Лабораторная работа 14 (ЛР-14) Общая характеристика растворов. Способы
 - 5.12 Лабораторная работа 15 (ЛР-15) Окислительно-восстановительные реакции
 - 5.13 Лабораторная работа 16 (ЛР-16). Комплексные соединения
 - 5.14 Лабораторная работа 17 (ЛР-17). Алканы, алкены, алкины, алкадиены. Токсические и санитарно-гигиенические характеристики
 - 5.15 Лабораторная работа 18 (ЛР-18). Природные источники углеводов и продукты их переработки. Экологические проблемы, связанные с переработкой природного сырья
 - 5.16 Лабораторная работа 19 (ЛР-19). Галогенопроизводные углеводов. Токсические и санитарно-гигиенические характеристики
 - 5.17 Семинар 2 (С-2). Теоретические положения и общие вопросы органической химии. Сырьевые источники органических соединений
 - 5.18 Лабораторная работа 20 (ЛР-20). Спирты, альдегиды
 - 5.19 Лабораторная работа 21 (ЛР-21). Карбоновые кислоты
 - 5.20 Лабораторная работа 22 (ЛР-22). Эфиры (простые, сложные)
 - 5.21 Лабораторная работа 23(ЛР-23). Серо- и азотсодержащие органические соединения.
 - 5.22 Лабораторная работа 24 (ЛР-24). Элементоорганические соединения (ЭОС)
 - 5.23 Лабораторная работа 25 (ЛР-25). Гидроксикислоты, органические производные угольной кислоты, альдегидо- и кетонокислоты (оксокислоты)
 - 5.24 Лабораторная работа 26 (ЛР-26). Аминоспирты, аминокислоты, белки
 - 5.25 Лабораторная работа 27 (ЛР-27). Углеводы (сахара). Монозы, дисахариды, полисахариды. Древесина и продукты ее переработки.
 - 5.26 Лабораторная работа 28 (ЛР-28). Алициклические соединения
 - 5.27 Лабораторная работа 29 (ЛР-29). Ароматические соединения (арены). Ароматические соединения с одним бензольным ядром. Производные ароматических углеводов.

- 5.28 Лабораторная работа 30 (ЛР-30). Многоядерные ароматические соединения
- 5.29 Лабораторная работа 31 (ЛР-31). Гетероциклические соединения (гетероциклы). Понятие об алкалоидах, нуклеиновые кислоты.
- 5.30 Лабораторная работа 32 (ЛР-32). Физические свойства полимеров, методы синтеза, химические превращения ВМС
- 5.31 Лабораторная работа 33 (ЛР-33). Синтетические ВМС и полимерные материалы на их основе. Токсические и санитарно-гигиенические характеристики некоторых ВМС.
- 5.32 Лабораторная работа 34 (ЛР-34). Поверхностно-активные вещества (ПАВ) и синтетические моющие средства (СМС). Органические красители. Токсические и санитарно-гигиенические характеристики.

1. ОРГАНИЗАЦИЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

Организационно-методические данные дисциплины

№ п/п	Наименования разделов и тем	Объем работы по видам учебных занятий, академические часы (из табл. 5.1 РПД)				
		курсовое проек- тирование	рефераты (эссе)	индивидуальные домашние задания	самостоятельное изучение вопросов	подготовка к за- четам
1	2	3	4	5	6	7
1.	Раздел 1 Химия в системе естественнонаучных дисциплин. Основные понятия и законы химии	-	x	1	2	4
1.1.	Тема 1 Предмет и задачи химии. Основные понятия химии	-	x	-	-	1
1.2.	Тема 2 Основные классы неорганических соединений: оксиды, основания, кислоты.	-	x	0,4	0,4	0,5
1.3	Тема 3 Основные классы неорганических соединений: соли. Способы получения и свойства	-			0,2	0,5
1.4	Тема 4 Строение атома. Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева	-		0,4	0,6	1
1.5	Тема 5 Химическая связь	-		0,2	0,8	1
2.	Раздел 2 Стехиометрические законы. Химическая кинетика. Энергетика химических реакций	-	x	2	2	4
2.1.	Тема 6 Стехиометрия	-	x	0,5	0,4	1
2.2.	Тема 7 Химическая кинетика. Катализ Химическое равновесие. факторы, влияющие на смещение равновесия	-	x	0,5	1,2	1
2.3	Тема 8 Энергетика химических реакций. Законы термодинамики.	-		0,5	0,4	1
2.4	Тема 9 Растворы. Реакции, протекающие в растворах Общая характеристика растворов. Растворимость веществ. Способы выражения концентрации растворов.			0,5	-	1
3.	Раздел 3 Растворы электролитов. ОВР. Комплексные соединения.	-	x	2	2	4
3.1.	Тема 10 Теория электролитической диссоциации. Электролиты и не-электролиты. Ионные уравнения.	-	x	0,5	0,6	1
3.2.	Тема 11 Ионное произведение воды, pH. Методы определения pH Гидролиз солей	-	x	0,5	0,4	1
3.3	Тема 12 Окислительно - восстановительные реакции	-		0,5	0,6	1
3.4	Тема 13 Комплексные соединения Химия высокомолекулярных веществ. Биополимеры.	-		0,5	0,4	1
4.	Раздел 4 Химические методы анализа веществ. Химия элементов	-	x	1	2	1

№ п/п	Наименования разделов и тем	Объем работы по видам учебных занятий, академические часы (из табл. 5.1 РПД)				
		курсовое проек- тирование	рефераты (эссе)	индивидуальные домашние задания	самостоятельное изучение вопросов	подготовка к за- нятиям
1	2	3	4	5	6	7
4.1.	Тема 14 Классификация ионов на аналитические группы. Качественные реакции на катионы и анионы. Химия элементов	-	x	0,5	1	0,5
4.2.	Тема 15 Титриметрический анализ. Метод кислотно-основного титрования. Окислительно- восстановительное титрование. Химия элементов	-	x	0,5	1	0,5
5.	Контактная работа	-	x			
6.	Самостоятельная работа		3	6	8	13
7.	Объем дисциплины в семестре	-	3	6	8	13
8.	Раздел 5 Аналитическая химия. Качественный анализ.	-	x	0,4	2	2
8.1.	Тема 16 Основные понятия аналитической химии. Классификация методов анализа.	-	x	0,1	0,5	-
8.2.	Тема 17 Классификация ионов на аналитические группы. Качественные реакции на катионы и анионы	-	x	0,1	0,5	0,5
8.3.	Тема 18 Анализ катионов. Классификация катионов на аналитические группы. Качественные реакции на катионы	-		0,1	0,3	0,5
8.4.	Тема 19 Анализ анионов. Классификация анионов на аналитические группы. Качественные реакции на анионы	-		0,1	0,2	0,5
8.5.	Тема 20 Титриметрический анализ. Расчеты в титриметрии. Классификация методов титрования	-		-	0,5	0,5
9.	Раздел 6 Аналитическая химия. Количественный анализ. Титриметрия	-	x	0,4	2	2
9.1.	Тема 21 Титриметрический анализ. Метод кислотно-основного титрования. Алкалиметрия	-	x	-	0,6	0,5
9.2.	Тема 22 Титриметрический анализ. Ацидиметрия. Определение карбонатной жесткости воды	-	x	0,1	0,2	0,5
9.3.	Тема 23 Титриметрический анализ. Окислительно – восстановительное титрование. Перманганатометрия. Иодометрия.	-		0,2	0,8	0,5
9.4.	Тема 24 Титриметрический анализ. Осадительное титрование. Определение содержания хлорид-ионов	-		0,1	0,4	0,5
10.	Раздел 7 Аналитическая химия. Количественный анализ. Гравиметрия	-	x	0,4	2	2
10.1.	Тема 25 Титриметрический анализ. Комплексонометрия. Определение общей жесткости воды.	-	x	0,2	0,8	0,5
10.2.	Тема 26 Гравиметрия. Осаждение	-	x	-	0,4	0,5
10.3.	Тема 27 Гравиметрия. Фильтрование	-	x	-	0,4	0,5

№ п/п	Наименования разделов и тем	Объем работы по видам учебных занятий, академические часы (из табл. 5.1 РПД)				
		курсовое проек- тирование	рефераты (эссе)	индивидуальные домашние задания	самостоятельное изучение вопросов	подготовка к за- нятиям
1	2	3	4	5	6	7
10.4.	Тема 28 Гравиметрия. Взвешивание.	-		0,2	0,4	0,5
11.	Раздел 8 Физико-химические методы анализа	-	x	0,4	2	2
11.1.	Тема 29 Физико-химические методы анализа. Потенциометрия	-		-	0,4	0,5
11.2.	Тема 30 Физико-химические методы анализа. Фотометрия.	-	x	-	0,4	0,5
11.3.	Тема 31 Физико-химические методы анализа. Хроматография.	-		0,2	0,4	0,5
11.4.	Тема 32 Углеводороды	-	x	0,2	0,8	0,5
12.	Раздел 9 Основные классы органических соединений	-		0,4	1	2
12.1.	Тема 33 Кислородсодержащие органические соединения	-	-	0,1	0,3	0,5
12.2.	Тема 34 Углеводы	-	-	0,2	0,2	0,5
12.3.	Тема 35 Биополимеры. Химическая идентификация органических со- единений	-	-	0,1	0,5	1,0
13.	Контактная работа	-	x			
14.	Самостоятельная работа	-		2	9	10
15.	Объем дисциплины в семестре	-		2	9	10
16.	Всего по дисциплине	-	3	8	17	23

2. МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПОДГОТОВКЕ РЕФЕРАТА/ЭССЕ

2.1 Содержание реферата

Реферат/эссе содержит:

- титульный лист;
- содержание;
- введение;
- основная часть;
- заключение;
- список использованной литературы;
- приложения;

2.2 Оформление работы

- Изложение текста и оформление реферата/эссе выполняют в соответствии с требованиями ГОСТ 7.32 – 2001, ГОСТ 2.105 – 95 и ГОСТ 6.38 – 90. Страницы текстовой части и включенные в нее иллюстрации и таблицы должны соответствовать формату А4 по ГОСТ 9327-60.
- Реферат/эссе должен быть выполнен любым печатным способом на пишущей машинке или с использованием компьютера и принтера на одной стороне бумаги формата А4 через полтора интервала. Цвет шрифта должен быть черным, высота букв, цифр и других знаков не менее 1.8 (шрифт Times New Roman, 14 пт.).
- Текст следует печатать, соблюдая следующие размеры полей: верхнее и нижнее — 20 мм, левое — 30 мм, правое — 10 мм. Абзацный отступ должен быть одинаковым по всему тексту и составлять 1,25 см.
- Выравнивание текста по ширине.
- Разрешается использовать компьютерные возможности акцентирования внимания на определенных терминах, формулах, применяя выделение жирным шрифтом, курсив, подчеркивание.
- Перенос слов недопустим.
- Точку в конце заголовка не ставят. Если заголовок состоит из двух предложений, их разделяют точкой.
- Подчеркивать заголовки не допускается.
- Расстояние между заголовками раздела, подраздела и последующим текстом так же, как и расстояние между заголовками и предыдущим текстом, должно быть равно 15мм (2 пробела).
- Название каждой главы и параграфа в тексте работы можно писать более крупным

шрифтом, жирным шрифтом, чем весь остальной текст. Каждая глава начинается с новой страницы, параграфы (подразделы) располагаются друг за другом.

- В тексте реферат/эссе рекомендуется чаще применять красную строку, выделяя законченную мысль в самостоятельный абзац.
- Перечисления, встречающиеся в тексте реферата/эссе, должны быть оформлены в виде маркированного или нумерованного списка.
- Все страницы обязательно должны быть пронумерованы. Нумерация листов должна быть сквозной. Номер листа проставляется арабскими цифрами.
- Нумерация листов начинается с третьего листа (после содержания) и заканчивается последним. На третьем листе ставится номер «3».
- Номер страницы на титульном листе не проставляется!
- Номера страниц проставляются в центре нижней части листа без точки. Список использованной литературы и приложения включаются в общую нумерацию листов.
- Рисунки и таблицы, расположенные на отдельных листах, включают в общую нумерацию листов и помещают по возможности следом за листами, на которых приведены ссылки на эти таблицы или иллюстрации. Таблицы и иллюстрации нумеруются последовательно арабскими цифрами сквозной нумерацией. Допускается нумеровать рисунки и таблицы в пределах раздела. В этом случае номер таблицы (рисунка) состоит из номера раздела и порядкового номера таблицы, разделенных точкой.

Оформление литературы:

Каждый источник должен содержать следующие обязательные реквизиты:

- фамилия и инициалы автора;
- наименование;
- издательство;
- место издания;
- год издания.

Все источники, включенные в библиографию, должны быть последовательно пронумерованы и расположены в следующем порядке:

- законодательные акты;
- постановления Правительства;
- нормативные документы;
- статистические материалы;
- научные и литературные источники – в алфавитном порядке по первой букве фамилии автора.

В конце работы размещаются приложения. В тексте на все приложения должны быть да-

ны ссылки. Каждое приложение следует начинать с новой страницы с указанием наверху посередине страницы слова «Приложение» и его номера. Приложение должно иметь заголовок, который записывают симметрично относительно текста с прописной буквы отдельной строкой.

2.3 Критерии оценки реферата/эссе:

Критерии оценки:

- Актуальность темы
- Соответствие содержания теме
- Глубина проработки материала
- Правильность и полнота использования источников
- Соответствие оформления реферата стандартом.

На «отлично»:

1. присутствие всех вышеперечисленных требований;
2. знание учащимся изложенного в реферате материала, умение рамотно и аргументировано изложить суть проблемы;
3. присутствие личной заинтересованности в раскрываемой теме, собственную точку зрения, аргументы и комментарии, выводы;
4. умение свободно беседовать по любому пункту плана, отвечать на вопросы, поставленные членами комиссии, по теме реферата;
5. умение анализировать фактический материал и статистические данные, использованные при написании реферата;
6. наличие качественно выполненного презентационного материала или (и) раздаточного, не дублирующего основной текст защитного слова, а являющегося его иллюстративным фоном.

Т.е. при защите реферата показать не только «знание - воспроизведешь», но и «знание - понимание», «знание - умение».

На «хорошо»:

1. мелкие замечания по оформлению реферата;
2. незначительные трудности по одному из перечисленных выше требований.

На «удовлетворительно»:

1. тема реферата раскрыта недостаточно полно;
2. неполный список литературы и источников;
3. затруднения в изложении, аргументировании.

3. МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ДОМАШНИХ ЗАДАНИЙ

Индивидуальные домашние задания выполняются в форме контрольной работы.

№ ва- рианта	Кислоты, основания	№ ва- рианта	Кислоты, основания
1	LiOH; Mg(OH) ₂ ; HNO ₃ ; H ₂ CO ₃	16	NaOH Co(OH) ₂ HBrO ₃ H ₃ BO ₃
2	NaOH Be(OH) ₂ H ₂ SO ₄ H ₂ SO ₃	17	KOH Ni(OH) ₂ HIO ₄ H ₂ MnO ₄
3	KOH Cu(OH) ₂ H ₂ SeO ₄ HNO ₂	18	RbOH Bi(OH) ₃ HIO ₃ H ₂ S
4	RbOH Cd(OH) ₂ H ₂ TeO ₄ HPO ₃	19	CsOH Pb(OH) ₂ H ₂ CrO ₄ HClO
5	CsOH Al(OH) ₃ HCl H ₃ PO ₄	20	FrOH Mg(OH) ₂ HMnO ₄ H ₂ CO ₃
6	FrOH Cr(OH) ₂ HClO ₃ H ₃ PO ₃	21	Ca(OH) ₂ Zn(OH) ₂ HNO ₃ H ₂ S
7	Ca(OH) ₂ Cr(OH) ₃ HClO ₄ H ₃ AsO ₄	22	Sr(OH) ₂ Cu(OH) ₂ H ₂ SO ₄ HClO ₂
8	Sr(OH) ₂ Mn(OH) ₂ HBr H ₃ AsO ₃	23	Ba(OH) ₂ Cd(OH) ₂ H ₂ SeO ₄ HBrO
9	Ba(OH) ₂ Fe(OH) ₂ HI H ₂ SO ₃	24	LiOH Al(OH) ₃ H ₂ TeO ₄ HBrO ₂
10	LiOH Fe(OH) ₃ HBrO ₄ H ₂ S	25	NaOH Cr(OH) ₂ HCl H ₂ SiO ₃
11	NaOH Mg(OH) ₂ H ₂ SeO ₄ H ₂ CO ₃	26	Ca(OH) ₂ NH ₄ OH HIO ₄ H ₂ S
12	KOH Cd(OH) ₂ HNO ₃ H ₃ PO ₄	27	Sr(OH) ₂ Zn(OH) ₂ H ₂ CrO ₄ HClO
13	RbOH Al(OH) ₃ H ₂ SO ₄ HNO ₂	28	CsOH Al(OH) ₃ HMnO ₄ H ₂ CO ₃
14	LiOH Cu(OH) ₂ HClO ₃ H ₂ S	29	RbOH Bi(OH) ₃ HBr H ₃ AsO ₃
15	CsOH Cr(OH) ₂ HClO ₄ H ₂ SiO ₃	30	Ba(OH) ₂ Fe(OH) ₂ HCl H ₃ PO ₄

3.1 Темы индивидуальных домашних заданий

1. Классификация оксидов. Графические формулы оксидов.
2. Диссоциация кислот и оснований.
3. Способы получения средних, кислых и основных солей. Номенклатура солей.
4. Расчет молярной массы эквивалента солей.
5. Расчет объема газообразного вещества.
6. Строение атома. Электронные конфигурации.
7. Зависимость химических свойств элементов и образуемых ими соединений от положения в периодической системе Менделеева.
8. Расчеты термодинамических величин по закону Гесса.
9. Расчеты по кинетическому уравнению и уравнению Вант-Гоффа.
10. Факторы, влияющие на смещение равновесия.
11. Расчет концентраций солей.
12. Гидролиз солей.
13. Расчет константы и степени гидролиза солей.
14. Составление уравнений ОВР.
15. Комплексные соединения.
16. Сырьевые источники органических соединений
17. Ациклические (алифатические соединения)
18. Спирты. Альдегиды. Кетоны. Карбоновые кислоты
19. Гидроксикислоты, органические производные угольной кислоты, альдегидо- и кетонокислоты (оксокислоты)
20. Углеводы (сахара). Монозы, дисахариды, полисахариды. Древесина и продукты ее переработки
21. Циклические соединения

22. Высокмолекулярные соединения (ВМС)

3.2 Содержание индивидуальных домашних заданий

1. Запишите эмпирические и структурные формулы всех возможных оксидов элементов вашего варианта. Охарактеризуйте свойства оксидов, соответствующими химическими реакциями.

2. Предложите возможные эмпирические и графические формулы кислот и оснований для элементов вашего варианта. Укажите валентности элементов, составляющих данные вещества. Приведите уравнения диссоциации кислот и оснований.

3. Составьте возможные уравнения реакций между полученными кислотами и основаниями. Запишите уравнения реакций в ионной и молекулярной форме. Назовите полученные кислые, средние и основные соли. Укажите их структурные формулы.

4. Рассчитайте молярную массу кислот, оснований и солей, приведенных и полученных в заданиях. Укажите фактор эквивалентности, эквивалент и эквивалентную массу данных соединений. Расчет производить не более чем для двух соединений каждого класса веществ

5. Составьте формулу простого газообразного вещества из одного элемента вашего варианта задания. Рассчитайте, какой объем, количество вещества соответствует массе данного соединения 5 грамм. Укажите эквивалентный объем, количество вещества эквивалента для данной массы соединения. Расчет данных величин проводите при нормальных условиях.

6. Напишите электронные формулы и укажите распределение валентных электронов по квантовым ячейкам элементов, приведенных в задании вашего варианта.

7. Из приведенных в вашем задании элементов, укажите радиус атома какого элемента имеет большее значение, почему? Какие свойства обусловлены данным показателем. Приведите примеры уравнений химических реакций, подтверждающих данные свойства. Какие степени окисления наиболее характерны для атомов элементов, приведенных в задании вашего варианта. Приведите примеры соединений с данными атомами элементов, предположите и обоснуйте химические свойства предложенных веществ. Составьте из элементов вашего варианта молекулы с различным типом химической связи. Как тип химической связи влияет на химические свойства данных соединений? Приведите примеры уравнений реакций.

8. Укажите элемент вашего варианта задания, атомы которого могут образовать простое газообразное вещество. Запишите реакцию синтеза сложного соединения из предложенного газообразного вещества при взаимодействии с молекулярным кислородом или водородом. Определите энергетический эффект и направление протекания реакции при стандартных условиях. Укажите на возможность протекания данной реакции в прямом направлении при температуре 300К.

9. Для уравнения реакции образования сложного вещества, согласно закону действующих масс, укажите выражение скорости химической реакции. Определите как изменится скорость приведенной вами химической реакции в системе, если объем газовой фазы уменьшить в 3 раза; при повышении температуры на 20°C; при понижении температуры на 50°C.

10. Предположите, что приведенная в задании реакция синтеза сложного соединения находится в химическом равновесии. Укажите, как сместится химического равновесие при: уменьшении объема данной системы; уменьшении давления в данной системе; увеличении концентрации одного из реагирующих веществ.

11. Рассчитайте массовую долю, молярную концентрацию, эквивалентную концентрацию, титр любой соли, полученной в задании 1.5, при условии, что ее масса составляет 10 грамм, объем раствора 2 литра.

12. Что такое гидролиз? От каких факторов и как зависит глубина гидролиза? Представьте в молекулярном и ионном виде уравнения гидролиза солей. Укажите реакцию среды в растворах этих солей.

13. Проведите расчет константы и степени гидролиза солей

14. Приведите примеры окислительно-восстановительных реакций с участием элементов, приведенных в вашем варианте, подберите коэффициенты методом электронного баланса и методом полуреакций.

15. Составьте формулу комплексного соединения из элементов задания. Назовите составленное комплексное соединение, его составляющие. Укажите уравнения диссоциации комплексной соли по первой и второй ступени. Запишите выражение константы устойчивости комплексного иона.

16. Приведите примеры сырьевых источников органических соединений

17. В соединении вашего варианта укажите тип гибридизации каждого атома углерода. Составьте структурные формулы возможных изомеров для данного вещества (не более 5). Какой вид изомерии характерен для этого класса соединений? Назовите изомеры по рациональной и систематической номенклатуре. Запишите химические реакции, характерные для данного класса веществ (на примере вещества вашего варианта). Укажите качественные реакции. Запишите химические реакции различных способов получения данного алкана. Из цепочки углеродных атомов соединения вашего варианта составьте *n*-алкен, *n*-алкин, *n*-алкадиен. Укажите тип гибридизации каждого атома углерода в составленных веществах. Какой вид изомерии характерен для данных классов соединений? Для каждого типа изомерии приведите формулы веществ (не более 2-х). Назовите изомеры по рациональной и систематической номенклатуре. Запишите химические реакции, характерные для данных классов соединений. Укажите качественные реакции. Предложите наиболее распространенные способы получения соединений данных классов.

18. Предложите схему получения предельного одноатомного спирта из исходного предельного углеводорода вашего варианта. Приведите другие способы получения одноатомных спиртов. Составьте формулы возможных изомеров, полученного одноатомного спирта. Назовите их по рациональной и систематической номенклатуре. Какие виды изомерии характерны для данного класса веществ? Запишите уравнения химических реакций, характеризующих химические свойства полученного спирта по: - радикалу, функциональной спиртовой группе.

Предложите схему получения альдегида (кетона) из исходного предельного углеводорода вашего варианта. Приведите другие способы получения.

Составьте формулы возможных изомеров, полученного альдегида (кетона). Назовите их по рациональной и систематической номенклатуре. Какие виды изомерии характерны для данного класса веществ?

Запишите уравнения химических реакций, характеризующих химические свойства полученного альдегида (кетона) по: радикалу, функциональной группе.

Из цепочки углеродных атомов соединения вашего варианта составьте формулу карбоновой кислоты. Назовите ее по международной номенклатуре. Предложите способы получения данной кислоты.

Запишите уравнения химических реакций, характеризующих химические свойства полученной кислоты по: радикалу, функциональной группе.

19. Получите из предельной монокарбоновой кислоты оксикислоту. Запишите формулы изомеров (не более 2-х) полученной кислоты:

- по углеродному скелету;
- по положению спиртовой группы в цепочке атомов углерода;
- зеркальные изомеры.

Запишите химические реакции, отражающие свойства оксикислот:

- по карбоксильной группе;
- по спиртовому гидроксилу;

- реакции, характерные только для оксикислот.

20. Углеводы (сахара). Монозы, дисахариды, полисахариды. Древесина и продукты ее переработки.

21. Из соответствующего углеводорода вашего варианта, составьте формулу ароматического углеводорода (гомолога бензола). Укажите структурные формулы возможных изомеров, назовите их. Какие виды изомерии характерны для данных веществ? Запишите возможные способы получения предложенного вами ароматического соединения. Предложите цепочку превращения алкана в соответствующий арен. Укажите уравнение реакции замещения в бензольном ядре. Полученный ароматический углеводород подвергните:

- реакции нитрования;
- реакции галогенирования;
- реакции сульфирования;
- реакции алкилирования.

Отметьте, в каких реакциях замещения наблюдается согласованное и несогласованное влияние заместителей.

22. Какие требования предъявляются к мономерам из которых получают полимеры? Дайте определение понятию «функциональность мономера»

Предложите цепочку превращения исходного алкана задания вашего варианта в полимерное соединение. Какой тип соединения вы использовали при этом (полимеризация, поликонденсация), и почему?

Почему неправильное использование и утилизация синтетических полимерных материалов является существенной экологической проблемой?

Как вы считаете, виновата ли органическая химия в том, что происходит сегодня с биосферой? Что является, по вашему мнению, основной задачей «спасения» биосферы?

3.3 Порядок выполнения заданий

Индивидуальные работы по химии оформляются в специальных тетрадях - тонкая тетрадь в клеточку, толщиной 12 - 18 листов. От предыдущей работы отступают 3-4 клетки и записывают дату выполнения работы и далее посередине следующей строки номер выполняемой работы. Далее, каждый раз с новой строки записывают тему, задания. После строки «Ход работы» коротко поэтапно приводится описание выполнения индивидуальной работы.

Оформление должно быть лаконичным: приводятся описания задания, уравнения химических реакций, условия проведения реакций, рисунки, ответы на вопросы, выводы. Важным является знание и умение приводить записи уравнений химических реакций. При этом необходимо приводить химические формулы и названия всех реагентов и продуктов реакции, упоминание о которых ведется при выполнении работы.

Если в ходе выполнения работы необходимо ответить на вопросы для выяснения понимания сущности процесса, то записывается ответ, если требуется оформить рисунок, заполнить таблицу, то соответственно выполняется рисунок или заполняется таблица.

Таблицы заполняются четко и аккуратно, при этом таблица должна занимать всю ширину тетрадной страницы.

Все рисунки должны иметь обозначения составных частей, оборудования, названия реагентов и продуктов реакции. Рисунки должны располагаться на левой стороне тетрадного листа, подписи к рисункам – (с правой стороны или снизу).

Рисунки с изображением моделей приборов, схем выполнения химического эксперимента должны быть крупными и четкими, выполненными простым карандашом (допускается использование цветных карандашей), содержать только главные, наиболее характерные особенности.

В конце каждого задания обязательно записывается вывод по итогам выполненной работы.

При выставлении оценки за индивидуальную работу по химии учитываются такие компоненты: самостоятельное выполнение, объем и качество выполненной работы, правильность написания уравнений химических реакций и выводов. На снижение оценки должны повлиять ошибки, допущенные в процессе выполнения работы, отсутствие аккуратности в работе.

Также оценивается качество ведения записей: аккуратность, выполнение схем, рисунков и таблиц и т.д. Если требования не выполняются, то оценка снижается.

3.4 Пример выполнения задания

1. Запишите эмпирические и структурные формулы всех возможных оксидов элементов вашего варианта. Охарактеризуйте свойства оксидов, соответствующими химическими реакциями.

Например: Даны элементы Si (кремний), Zn (цинк), S (сера) и Na (натрий). Они образуют следующие оксиды:

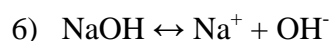
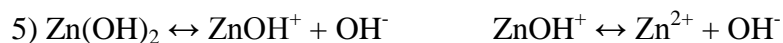
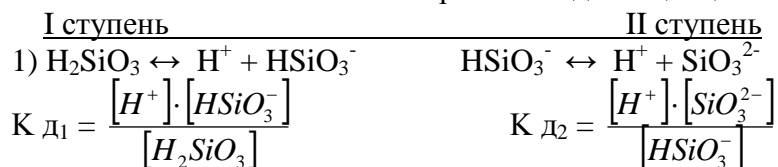
Формула	Характер оксида	Графическая формула
^{II} SiO	Несолеобразующий (безразличный, индифферентный)	Si = O
^{IV} SiO ₂	Кислотный	O = Si = O
^{IV} SO ₂	Кислотный	O = S = O
^{VI} SO ₃	Кислотный	$\begin{array}{c} \text{O} = \text{S} = \text{O} \\ \\ \text{O} \end{array}$
^{II} ZnO	Амфотерный	Zn = O
^I Na ₂ O	Основной	Na — O — Na

1. Предложите возможные эмпирические и графические формулы кислот и оснований для элементов вашего варианта. Укажите валентности элементов, составляющих данные вещества. Приведите уравнения диссоциации кислот и оснований.

Элемент	Формула кислоты или основания	Название	Графическая формула
Si	H ₂ SiO ₃	(орто)Кремниевая	$\begin{array}{c} \text{O} - \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} = \text{Si} \cdot \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} - \text{H} \end{array}$
S	H ₂ S	Сероводородная	H — S — H
	H ₂ SO ₃	Сернистая	$\begin{array}{c} \text{O} - \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} = \text{S} \cdot \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} - \text{H} \end{array}$
	H ₂ SO ₄	Серная	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} - \text{H} \\ \quad / \\ \text{S} \\ // \quad \backslash \end{array}$

			$\begin{array}{c} \vdots \\ \vdots \\ \text{O} \quad \text{O} - \text{H} \\ \vdots \\ \vdots \end{array}$
Zn	Zn(OH) ₂	Гидроксид цинка	$\begin{array}{c} \vdots \\ \vdots \\ \text{H} - \text{O} - \text{Zn} - \text{O} - \text{H} \\ \vdots \\ \vdots \end{array}$
Na	NaOH	Гидроксид натрия	$\begin{array}{c} \vdots \\ \vdots \\ \text{Na} - \text{O} - \text{H} \\ \vdots \\ \vdots \end{array}$

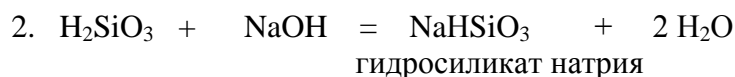
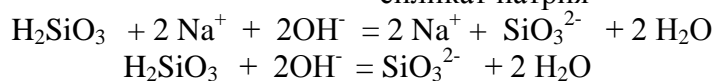
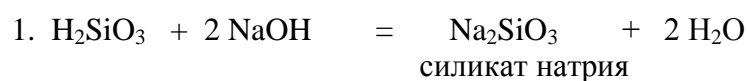
Уравнения диссоциации:

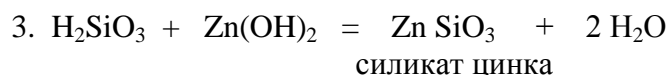
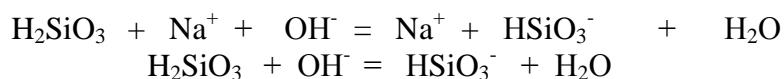


Константу диссоциации выводим только для слабых электролитов.

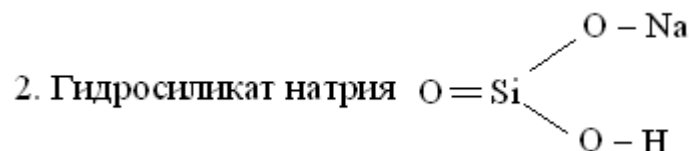
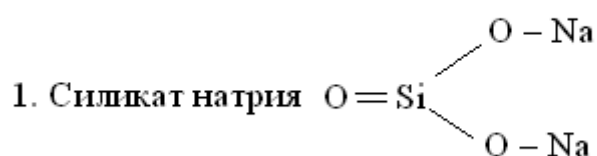
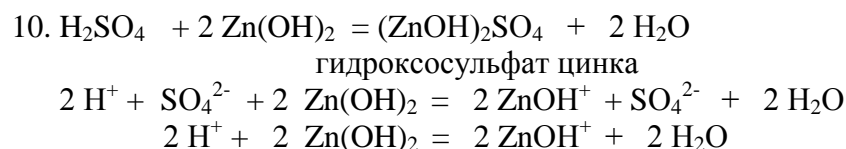
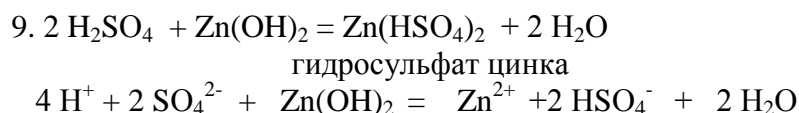
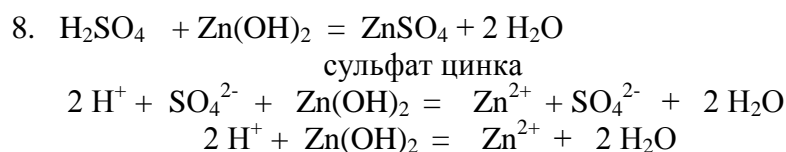
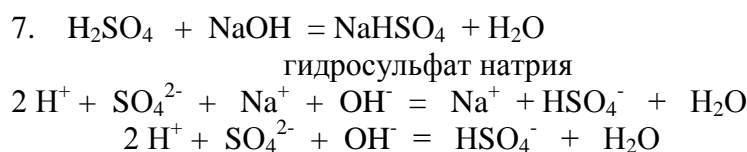
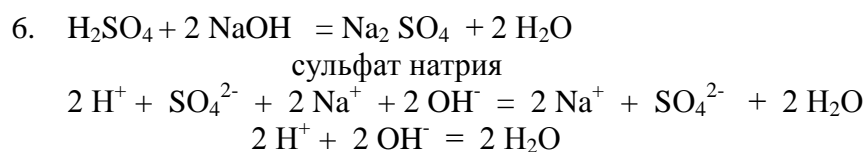
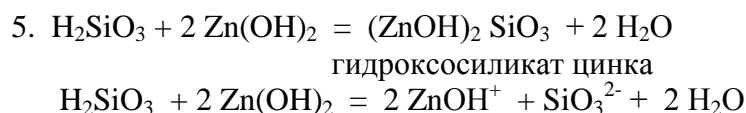
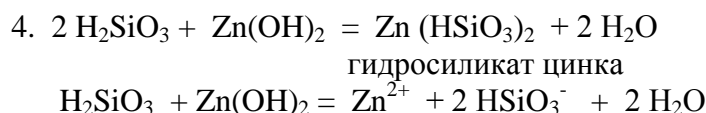
3. Составьте возможные уравнения реакций между полученными кислотами и основаниями. Запишите уравнения реакций в ионной и молекулярной форме. Назовите полученные кислые, средние и основные соли. Укажите их структурные формулы.

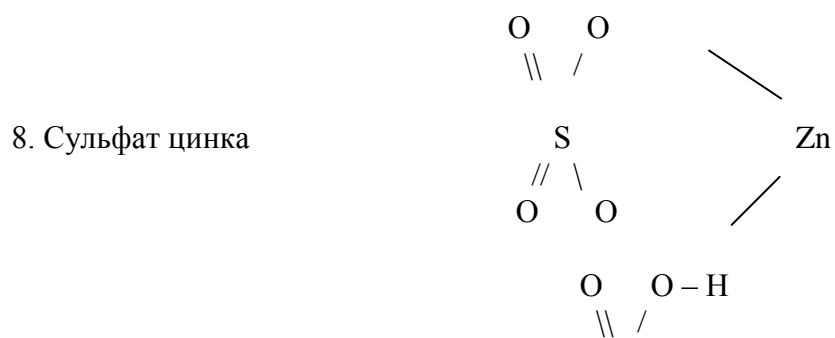
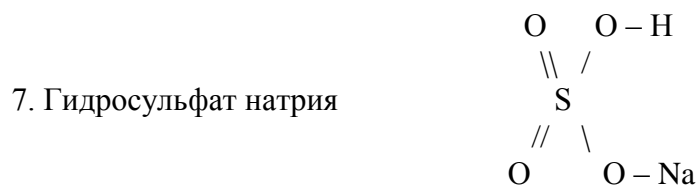
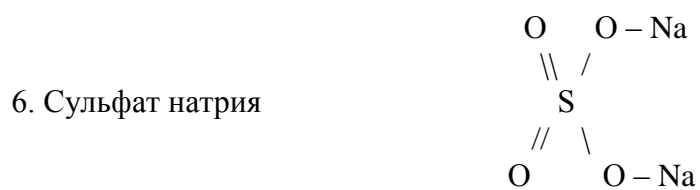
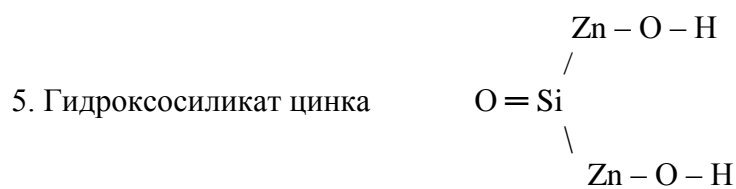
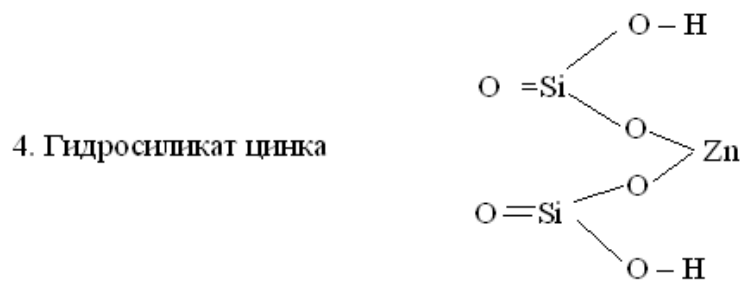
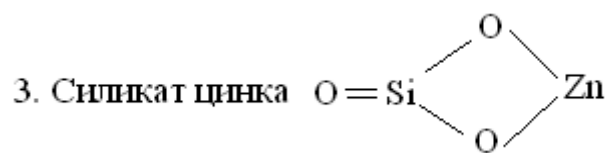
Например: возьмем H_2SiO_3 , H_2SO_4 , NaOH и Zn(OH)_2 .



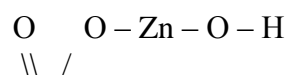
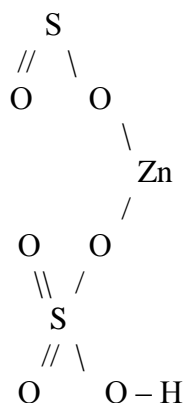


Ионное уравнение написать нельзя, так как исходные вещества и продукты реакции нерастворимы в воде. Возможно лишь теоретическое протекание реакции.

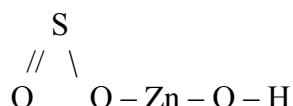




9. Гидросульфат цинка



10. Гидроксосульфат цинка



4. Рассчитайте молярную массу кислот, оснований и солей, приведенных и полученных в заданиях. Укажите фактор эквивалентности, эквивалент и эквивалентную массу данных соединений. Расчет производить не более чем для двух соединений каждого класса веществ

$$M(f_{\text{ЭКВ}} \text{Na}_2\text{SO}_4) = f_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} \cdot 142 \text{ г/моль} = 71 \text{ г/моль}.$$

$$M(f_{\text{ЭКВ}} \text{NaHSO}_4) = f_{\text{ЭКВ}}(\text{NaHSO}_4) \cdot M(\text{NaHSO}_4) = 1 \cdot 142 \text{ г/моль} = 142 \text{ г/моль}.$$

$$M(f_{\text{ЭКВ}} (\text{ZnOH})_2\text{SO}_4) = f_{\text{ЭКВ}}((\text{ZnOH})_2\text{SO}_4) \cdot M((\text{ZnOH})_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} \cdot 260 \text{ г/моль} = 130 \text{ г/моль}.$$

5. Составьте формулу простого газообразного вещества из одного элемента вашего варианта задания. Рассчитайте, какой объем, количество вещества соответствует массе данного соединения 5 грамм. Укажите эквивалентный объем, количество вещества эквивалента для данной массы соединения. Расчет данных величин проводите при нормальных условиях.

Например: Газообразными оксидами являются SO_2 и SO_3 .

Находим необходимые величины для массы 5 г.

$$v = \frac{m}{M}, \text{ (где } M - \text{ молярная масса); } V = V_m \cdot v, \text{ (где } V_m - \text{ молярный объем, равный } 22,4 \text{ л/моль); } N = N_A \cdot v, \text{ (где } N_A - \text{ число Авогадро, равное } 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}\text{)}$$

$$v(\text{SO}_2) = \frac{5\text{г}}{64\text{г/моль}} = 0,078 \text{ моль};$$

$$V = 22,4 \text{ л/моль} \cdot 0,078 \text{ моль} = 1,75 \text{ л}$$

$$N = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 0,078 \text{ моль} = 4,7 \cdot 10^{22}$$

$$v(\text{SO}_3) = \frac{5\text{г}}{80\text{г/моль}} = 0,0625 \text{ моль}$$

$$V = 22,4 \text{ л/моль} \cdot 0,0625 \text{ моль} = 1,4 \text{ л}$$

$$N = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 0,0625 \text{ моль} = 3,76 \cdot 10^{22}$$

6. Напишите электронные формулы и укажите распределение валентных электронов по квантовым ячейкам элементов, приведенных в задании вашего варианта.

Химический элемент	Электронная формула элемента	Состав ядра (число нейтронов и протонов)	Электронное семейство
Na	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	$N_p=11$ $N_n=12$	<i>s</i> -элемент
Si	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$	$N_p=14$ $N_n=14$	<i>p</i> -элемент
S	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$	$N_p=16$ $N_n=16$	<i>p</i> -элемент
Zn	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$	$N_p=30$ $N_n=35$	<i>d</i> -элемент

7. Из приведенных в вашем задании элементов, укажите радиус атома какого элемента имеет большее значение, почему? Какие свойства обусловлены данным показателем. Приведите примеры уравнений химических реакций, подтверждающих данные свойства. Какие степени окисления наиболее характерны для атомов элементов, приведенных в задании вашего варианта. Приведите примеры соединений с данными атомами элементов, предположите и обоснуйте химические свойства предложенных веществ. Составьте из элементов вашего варианта молекулы с различным типом химической связи. Как тип химической связи влияет на химические свойства данных соединений? Приведите примеры уравнений реакций.

8. Укажите элемент вашего варианта задания, атомы которого могут образовать простое газообразное вещество. Запишите реакцию синтеза сложного соединения из предложенного газообразного вещества при взаимодействии с молекулярным кислородом или водородом. Определите энергетический эффект и направление протекания реакции при стандартных условиях. Укажите на возможность протекания данной реакции в прямом направлении при температуре 300K.

Например: выписываем реакцию $2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2 \text{SO}_3 + Q$

$$\Delta H^0(\text{SO}_2) = -296,9 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^0(\text{SO}_3) = -395,8 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^0(\text{O}_2) = 0 \text{ кДж/моль (простое вещество)}$$

По следствию из закона Гесса находим энтальпию химической реакции

$$\Delta H^0_{\text{р-ии}} = 2 \Delta H^0_{\text{обр}}(\text{SO}_3) - (2 \Delta H^0_{\text{обр}}(\text{SO}_2) + \Delta H^0_{\text{обр}}(\text{O}_2))$$

$$\Delta H^0_{\text{р-ии}} = 2 \cdot (-395,8) - (2 \cdot (-296,9) + 0) = -197,8 \text{ (кДж)}$$

Данная реакция экзотермическая, так как $\Delta H^0_{\text{р-ии}} < 0$

Находим энтропию данной реакции также по следствию из закона Гесса:

$$S^0_{\text{р-ии}} = 2S^0_{\text{обр}}(\text{SO}_3) - (2S^0_{\text{обр}}(\text{SO}_2) + S^0_{\text{обр}}(\text{O}_2))$$

$$S^0_{\text{р-ии}} = 2 \cdot (256,7) - (2 \cdot 248,1 + 205,04) = -187,84 \text{ (Дж/моль} \cdot \text{K)}$$

Рассчитаем энергию Гиббса

$$\Delta G^0_{\text{р-ии}} = 2 \Delta G^0_{\text{обр}}(\text{SO}_3) - (2 \Delta G^0_{\text{обр}}(\text{SO}_2) + \Delta G^0_{\text{обр}}(\text{O}_2))$$

$$\Delta G^0_{\text{р-ии}} = 2 \cdot (-370,0) - (2 \cdot (-300,2) + 0) = -139,6 \text{ (кДж/моль)}$$

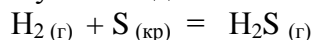
Вывод: реакция самопроизвольно протекает при стандартных условиях.

9. Для уравнения реакции образования сложного вещества, согласно закону действующих масс, укажите выражение скорости химической реакции. Определите как

изменится скорость приведенной вами химической реакции в системе, если объем газовой фазы уменьшить в 3 раза; при повышении температуры на 20°C; при понижении температуры на 50°C.

Например: Из элементов выше упомянутых соединений можно составить следующие газообразные вещества: SO₂, SO₃, O₂, H₂S, H₂O (пар).

Приведем уравнение реакции получения одного газообразного вещества.



Выражение скорости химической реакции выглядит следующим образом: $v = k \cdot [\text{H}_2]$. Концентрацию серы не учитываем, так как она является твердым веществом, следовательно, можно изменить концентрацию только водорода.

Предположим, исходная концентрация равна 1 моль/л. Тогда уравнение начальной скорости примет следующий вид: $v_1 = k$. После уменьшения концентрации она стала 1/3 моль/л. Тогда $v_2 = k \cdot 1/3$. Отношение скоростей примет вид: $v_2/v_1 = 1/3$. Скорость реакции уменьшилась в 3 раза.

Дано:

$$\Delta t = 50^\circ \text{C}$$

$$\gamma = 2,5$$

Найти: v_{t2}/v_{t1}

Решение:

$$\text{По уравнению Вант – Гоффа } v_{t2}/v_{t1} = \gamma^{\Delta t/10}$$

$$v_{t2}/v_{t1} = 2,5^{50/10}$$

$$v_{t2}/v_{t1} = 97,7 \approx 98$$

Ответ: скорость реакции увеличится в 98 раз.

Дано:

Решение :

$$t_1 = 0^\circ \text{C}$$

$$t_2 = 20^\circ \text{C}$$

$$\tau_1 = 2 \text{ мин}$$

$$\gamma = 2$$

Найти: τ_2

1) Найдем изменение скорости при повышении температуры

$$v_{t2}/v_{t1} = \gamma^{\Delta t/10}$$

$$v_{t2}/v_{t1} = 2^{20/10}$$

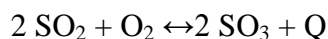
$$v_{t2}/v_{t1} = 4$$

2) Найдем время реакции. Если скорость реакции увеличится в 4 раза, то время уменьшится в 4 раза.

$$\tau_2 = \frac{2 \text{ мин}}{4} = 0,5 \text{ мин (30 сек.)}$$

10. Предположите, что приведенная в задании реакция синтеза сложного соединения находится в химическом равновесии. Укажите, как сместится химического равновесие при: уменьшении объема данной системы; уменьшении давления в данной системе; увеличении концентрации одного из реагирующих веществ.

Например: Составим обратимую реакцию получения серного ангидрида



$$K_p = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}$$

Чтобы сместить равновесие в сторону образования серного ангидрида, нужно: а) увеличить концентрацию исходных веществ или уменьшить концентрацию продукта (выведя его из системы); б) понизить температуру, так как реакция образования продукта – экзотермическая, в) повысить давление исходных веществ, так как число моль исходных веществ превышает количество вещества продукта реакции (3/2). Катализаторы не влияют на смещение химического равновесия, так как они изменяют скорость как прямой реакции так и обратной, поэтому они лишь ускоряют наступление равновесия.

11. Рассчитайте массовую долю, молярную концентрацию, эквивалентную концентрацию, титр любой соли, полученной в задании 1.5, при условии, что ее масса составляет 10 грамм, объем раствора 2 литра.

Плотность раствора условно принимаем равной 1 г/см³.

Например, масса соли сульфата натрия Na₂SO₄ 20 г, масса растворителя 400 г.

1) Рассчитаем массовую долю растворенного вещества в растворе по формуле:

$$\omega = \frac{mp.в.}{mp - pa} \times 100\%$$

$$m(p-ра) = m(p.в) + m(p-ля)$$

$$m(p-ра) = 20 \text{ г} + 400 \text{ г} = 420 \text{ г}$$

$$\omega = \frac{20г}{420г} \times 100\% = 4,76 \%$$

2) Найдем молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента раствора сульфата натрия.

$$C(\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ p-ра}) = \frac{\nu(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{V(p - pa)}$$

$$\nu(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 20 \text{ г} / 142 \text{ г/моль} = 0,14 \text{ моль.}$$

$$V(p-ра) = 420 \text{ г} \times 1 \text{ г/см}^3 = 420 \text{ см}^3 = 0,420 \text{ дм}^3$$

$$C(\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ p-ра}) = 0,14 \text{ моль} / 0,420 \text{ дм}^3 = 0,3333 \text{ моль/ дм}^3$$

$$\text{Так как } f_{\text{ЭКВ}} = 1/2, \text{ то } C(f_{\text{ЭКВ}} \text{ Na}_2\text{SO}_4 \text{ p-ра}) = \nu(f_{\text{ЭКВ}} \text{ Na}_2\text{SO}_4) / V(p-ра)$$

$$\nu(f_{\text{ЭКВ}} \text{ Na}_2\text{SO}_4) = 20 \text{ г} / 71 \text{ г/моль} = 0,28 \text{ моль.}$$

$$C(f_{\text{ЭКВ}} \text{ Na}_2\text{SO}_4 \text{ p-ра}) = 0,28 \text{ моль} / 0,420 \text{ дм}^3 = 0,6667 \text{ моль/дм}^3$$

3) Рассчитаем моляльность раствора.

$$\beta = \frac{\nu(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{m(p - ля)}; \text{ моль/кг}$$

$$\beta = 0,14 \text{ г} / 0,400 \text{ кг} = 0,35 \text{ моль/кг}$$

4) Титр раствора определяем по формуле $T = m(p.в) / V(p-ра); \text{ г/см}^3$

$$T = 20 \text{ г} / 420 \text{ см}^3 = 0,047619 \text{ г/см}^3$$

5) Молярная доля растворенного вещества N – отношение количества растворенного вещества к суммарному количеству всех, составляющих раствор, включая растворитель:

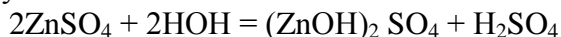
$$N(p.в.) = \frac{n(p.в.)}{n(p.в.) + n(p - ля)}$$

$$N(p.в.) = \frac{0,14 \text{ моль}}{0,14 \text{ моль} + 22,22 \text{ моль}} = 0,00626$$

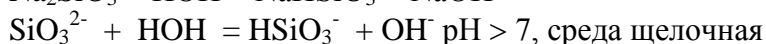
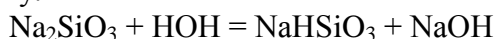
12. Что такое гидролиз? От каких факторов и как зависит глубина гидролиза? Представьте в молекулярном и ионном виде уравнения гидролиза солей. Укажите реакцию среды в растворах этих солей.

Например: Na_2SO_4 – соль образована сильным основанием и сильной кислотой, гидролизу не подвергается, $\text{pH} = 7$.

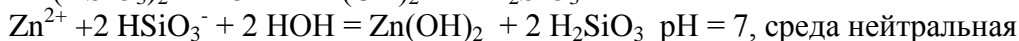
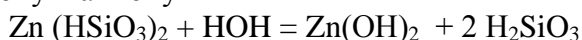
ZnSO_4 – соль образована слабым основанием и сильной кислотой, гидролиз по катиону.



Na_2SiO_3 – соль образована сильным основанием и слабой кислотой, гидролиз по аниону.



$\text{Zn}(\text{HSiO}_3)_2$ – соль образована слабым основанием и слабой кислотой, гидролиз по катиону и аниону



13. Проведите расчет константы и степени гидролиза солей

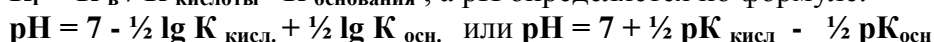
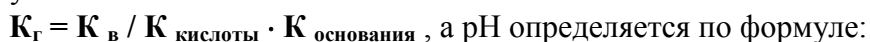
1. В случае гидролиза соли по аниону константа рассчитывается по следующей формуле:

$K_{\text{г}} = K_{\text{в}} / K_{\text{кислоты}}$, где $K_{\text{г}}$ – константа гидролиза, $K_{\text{в}}$ – ионное произведение воды, $K_{\text{кислоты}}$ – константа диссоциации кислоты. pH такого раствора рассчитывается по формуле:
 $\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \lg K_{\text{кислоты}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}$ или $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{кислоты}} - \frac{1}{2} \text{p}C_{\text{соли}}$

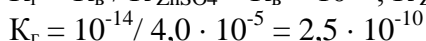
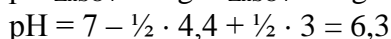
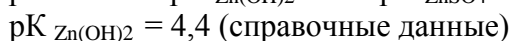
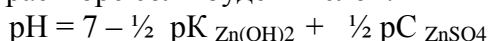
2. В случае гидролиза соли по катиону:



3. В случае гидролиза соли по катиону и аниону константа гидролиза вычисляется по формуле:



Например: из задания № 3 выбрана соль ZnSO_4 . Данная соль образована сильной кислотой и слабым основанием, следовательно гидролиз пойдет по катиону, т.е. реакция среды в растворе соли будет кислой.



14. Приведите примеры окислительно-восстановительных реакций с участием элементов, приведенных в вашем варианте, подберите коэффициенты методом электронного баланса и методом полуреакций.

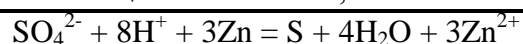
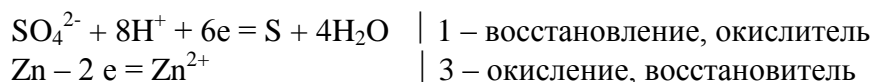
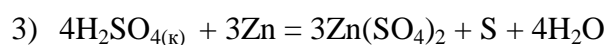
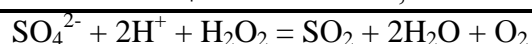
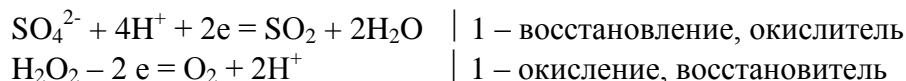
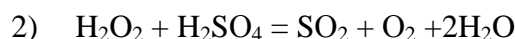
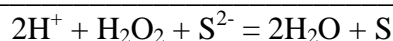
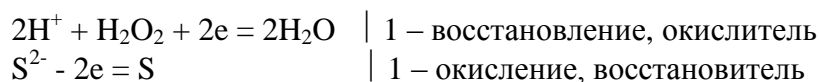
Например:

Окислители

Восстановители

O₂, O₃, S, SO₃, H₂SO₄, SO₂,
H₂SO₃, H₂O₂, SiO₂

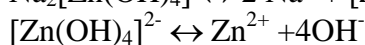
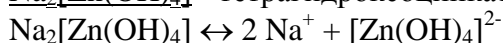
Na, Zn, H₂, H₂S, SO₂, H₂SO₃, H₂O₂



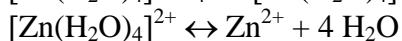
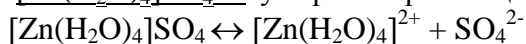
15. Составьте формулу комплексного соединения из элементов задания. Назовите составленное комплексное соединение, его составляющие. Укажите уравнения диссоциации комплексной соли по первой и второй ступени. Запишите выражение константы устойчивости комплексного иона.

комплекс- сообразо- ватель	К. ч.	лиганды	Ионы внутренней сферы	Ионы внешней сферы	Константа ус- тойчивости
Zn^{2+}	4	OH^-	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	Na^+	$K_{\text{уст}} = \frac{[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}}{[\text{Zn}]^{2+} \cdot [\text{OH}^-]^4}$
Zn^{2+}	4	H_2O	$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	SO_4^{2-}	$K_{\text{уст}} = \frac{[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}}{[\text{Zn}]^{2+} \cdot [\text{H}_2\text{O}]^4}$
Zn^{2+}	4	SO_3^{2-}	$[\text{Zn}(\text{SO}_3^{2-})_2]^{2-}$	Na^+	$K_{\text{уст}} = \frac{[\text{Zn}(\text{SO}_3)_2]^{2-}}{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{SO}_3^{2-}]^2}$
Zn^{2+}	4	S^{2-}	$[\text{ZnS}_2]^{2-}$	Na^+	$K_{\text{уст}} = \frac{[\text{ZnS}_2]^{2-}}{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{S}]^2}$
Zn^{2+}	4	S^0, OH^-	$[\text{ZnS}(\text{OH})_2]^0$	-	-
Zn^{2+}	4	$\text{H}_2\text{O}, \text{S}^{2-}$	$[\text{ZnS}(\text{H}_2\text{O})_2]^0$	-	-

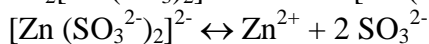
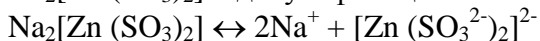
$\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ - тетрагидроксоцинкат натрия



$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$ – сульфат тетрааквацинка



$\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{SO}_3)_2]$ – дисульфитоцинкат натрия



Для нейтральных комплексов уравнение диссоциации и константу устойчивости не записываем, т.к. они не являются электролитами.

4. МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО САМОСТОЯТЕЛЬНОМУ ИЗУЧЕНИЮ ВОПРОСОВ

4.1 Закон постоянства состава. Нестехиометрические соединения. Дальтониды и бертоллиды

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

В 1803 г. французский химик К.-Л. Бертолле пришел к выводу, что элементы могут соединяться друг с другом в любых пропорциях в зависимости от массы реагирующих веществ. Однако почти все химики в те годы придерживались закона постоянства состава веществ, который сформулировал Ж.-Л. Пруст. Лишь через сто лет стали накапливаться факты, не подчиняющиеся стехиометрическим законам химии. Оказалось, что стехиометрические законы химии действительны только для молекулярных соединений, соединений с ковалентной связью, молекулярных и жидких веществ. Такие вещества получили название дальтонилов.

К твердым веществам с ионной химической связью, к бесконечным трехмерным кристаллам законы постоянства состава и простых кратных отношений неприемлемы. Любой, даже чистый стехиометрический кристалл выше 0 К всегда станет нестехиометрическим из-за теплового движения атомов или ионов, часть которых может покинуть поверхность вещества. При этом в определенных пределах изменения состава вещества его кристаллическая структура остается неизменной. Такие вещества получили название бертоллидов. Все составы, входящие в область однородности бертоллида равноправны, и каждый представляет собой химическое соединение. Весь бертоллид в целом есть непрерывный набор химических соединений, обладающих одной и той же структурой.

Бертоллиды занимают промежуточное положение между стехиометрическими соединениями и твердыми растворами.

4.2 Газовые законы. Парциальное давление газа. Уравнение Менделеева-Клапейрона.

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

Взяли порцию газа некоторой массы и начали проводить над ней эксперименты. Например, изменяли некоторый параметр (например, температуру T) и наблюдали, как изменяются другие два параметра (объем V и давление p). При увеличении температуры, молекулы двигаются быстрее, соударения происходят чаще, значит, давление увеличивается и газ стремится занять больший объем. Или, если уменьшить объем, то частицам газа становится тесно, они чаще соударяются, увеличивается давление, а от большого числа соударений их скорость может увеличиваться, то есть может увеличиться температура.

Интуитивно пришли к зависимости трех макропараметров газа, которую вывел французский физик Б. Клапейрон

$$\frac{pV}{T} = \text{const}$$

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$$

или

p – давление

V – объем

T – температура

$$[p] = 1 \text{ Па} \quad [V] = 1 \text{ м}^3 \quad [T] = 1 \text{ К}$$

лат. constanta – постоянная, неизменная

то, что величина является постоянной,

обозначают как $C = \text{const}$

$$\frac{pV}{T}$$

В любом состоянии одной и той же порции газа величина $\frac{pV}{T}$ остается постоянной.

Д.И. Менделеев исследовал влияние изменения массы газа на макропараметры. Получил зависимость, которое носит название уравнение Менделеева-Клапейрона, оно же уравнение состояния идеального газа

p – давление

V – объем

T – температура

m – масса газа

M – молярная масса газа

$$pV = \frac{m}{M} RT$$

R – молярная газовая постоянная $R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$

$$[p] = 1 \text{ Па} \quad [V] = 1 \text{ м}^3 \quad [T] = 1 \text{ К}$$

$$[m] = 1 \text{ кг} \quad [M] = 1 \frac{\text{кг}}{\text{моль}} \quad [R] = 1 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

$$R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

молярная газовая постоянная

Используя формулы химических характеристик вещества, основное уравнение можно записать в ином эквивалентном виде.

4.3 Несолеобразующие оксиды

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

Несолеобразующие оксиды – оксиды не проявляющие ни кислотных, ни основных, ни амфотерных свойств и не образующие соли. Раньше такие оксиды называли индифферентными или безразличными, но это не верно, т.к. по своей химической природе данные оксиды достаточно реакционноспособны. По сравнению с другими видами, количество несолеобразующих оксидов невелико, их как правило образуют одно- и двухвалентные неметаллы. Типичными представителями таких оксидов являются гемидоксид азота (закись азота) N_2O , монооксид азота NO , монооксид углерода CO , монооксид кремния SiO .

4.4 Пероксиды

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

Пероксиды – химические вещества, которые содержат 2 атома кислорода, связанные с другим химическим элементом: H_2O_2 , BaO_2 , K_2O_2 и т.д.

Пероксиды получают путем взаимодействия атомов металлов и кислорода. Пероксиды щелочно-земельных металлов получают путем более длительного нагревания, нежели пероксиды щелочных металлов (например, для получения пероксида бария, реакцию необходимо нагревать до 700°C).

4.5 Двойные и смешанные соли

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

Солями называются соединения, образующие при диссоциации в водном растворе положительно заряженные ионы металлов и отрицательно заряженные ионы кислотных остатков, а иногда, кроме них, ионы водорода и гидроксид-ионы.

Соли делятся на средние, кислые и основные.

Существуют также некоторые другие типы солей, например: двойные соли, в которых содержатся два разных катиона и один ани-

он: $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ (доломит), $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$ (сильвинит), $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ (алюмокалиевые квасцы); смешанные соли, в которых содержится один катион и два разных аниона: CaOCl_2 (или $\text{CaCl}(\text{OCl})$) – кальциевая соль соляной и хлорноватистой (HOCl) кислот (хлорид-гипохлорит кальция). **Комплексные соли** содержат комплексные катионы или анионы: $\text{K}_3^+[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$, $\text{K}_4^+[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}\text{Cl}_2^-$.

Согласно современным номенклатурным правилам, названия солей образуются из названия аниона в именительном падеже и названия катиона в родительном падеже. Например FeS – сульфид железа (II), $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – сульфат железа (III). Атом водорода, входящий в состав кислой соли, обозначается приставкой *гидро-* (NaHSO_3 – гидросульфит натрия), а группа OH^- – приставкой *гидроксо-* ($\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ – дигидроксохлорид алюминия).

4.6 Номенклатура солей

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

Классификация:

- К кислым солям относятся такие, в которых атомы водорода в кислоте частично заменены атомами металла. Их можно получить с помощью нейтрализации основания избытком кислоты.
- К средним солям или как их еще нормальным, относятся такие соли, у которых в молекулах кислоты все атомы водорода замещены на атомы металла, например, таких, как Na_2CO_3 , KNO_3 и т.д.
- К основным солям относятся те, где у которых происходит неполное или частичное замещение гидроксильных групп оснований кислотными остатками, такими, как: $\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$, $\text{Zn}(\text{OH})\text{Cl}$ и т.д.
- В составе двойных солей находится два различных катиона, которые получаются с помощью кристаллизации из смешанного раствора солей с разными катионами, но одинаковыми анионами.
- Но, а к смешанным солям относятся такие, в составе которых находятся два различных аниона. • Также существуют комплексные соли, в состав которых входит комплексный катион или комплексный анион.

4.7 История развития учения о строении атома. Первые модели атомов.

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности

Открытие сложного строения атома – важнейший этап становления современной физики. В процессе создания количественной теории строения атома, позволившей объяснить атомные системы, были сформированы новые представления о свойствах микрочастиц, которые описываются квантовой механикой.

Представление об атомах как неделимых мельчайших частицах веществ, как уже отмечалось выше, возникло еще в античные времена (Демокрит, Эпикур, Лукреций). В средние века учение об атомах, будучи материалистическим, не получило признания. К началу XVIII в. атомистическая теория приобретает все большую популярность. К этому времени работами французского химика А. Лавуазье (1743–1794), великого русского ученого М.В. Ломоносова и английского химика и физика Д. Дальтона (1766–1844) была доказана реальность существования атомов. Однако в это время вопрос о внутреннем строении атомов даже не возникал, так как атомы считались неделимыми.

Большую роль в развитии атомистической теории сыграл выдающийся русский химик Д.И. Менделеев, разработавший в 1869 г. периодическую систему элементов, в которой впервые на научной основе был поставлен вопрос о единой природе атомов. Во второй половине XIX в. было экспериментально доказано, что электрон является одной из основных частей любого вещества. Эти выводы, а также многочисленные экспериментальные данные привели к тому, что в начале XX в. серьезно встал вопрос о строении атома.

Существование закономерной связи между всеми химическими элементами, ярко выра-

женное в периодической системе Менделеева, наталкивает на мысль о том, что в основе строения всех атомов лежит общее свойство: все они находятся в близком родстве друг с другом.

Однако до конца XIX в. в химии господствовало метафизическое убеждение, что атом есть наименьшая частица простого вещества, последний предел делимости материи. При всех химических превращениях разрушаются и вновь создаются только молекулы, атомы же остаются неизменными и не могут дробиться на более мелкие части. Различные предположения о строении атома долгое время не подтверждались какими-либо экспериментальными данными. Лишь в конце XIX в. были сделаны открытия, показавшие сложность строения атома и возможность превращения при определенных условиях одних атомов в другие. На основе этих открытий начало быстро развиваться учение о строении атома.

Первые косвенные подтверждения о сложной структуре атомов были получены при изучении катодных лучей, возникающих при электрическом разряде в сильно разреженных газах. Изучение свойств этих лучей привело к заключению, что они представляют собой поток мельчайших частиц, несущих отрицательный электрический заряд и летящих со скоростью, близкой к скорости света. Особыми приемами удалось определить массу катодных частиц и величину их заряда, выяснить, что они не зависят ни от природы газа, остающегося в трубке, ни от вещества, из которого сделаны электроды, ни от прочих условий опыта. Кроме того, катодные частицы известны только в заряженном состоянии и не могут быть лишены своих зарядов и превращены в электронейтральные частицы: электрический заряд составляет сущность их природы. Эти частицы, получившие название *электронов*, были открыты в 1897 г. английским физиком Дж. Томсоном.

4.8 Атомные спектры. Постулаты Бора

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности. Первая попытка построить качественно новую - квантовую - теорию атома была предпринята в 1913 г. датским физиком Нильсом Бором (1885--1962). Он поставил перед собой цель связать в единое целое эмпирические закономерности линейчатых спектров, ящерицу модель атома Резерфорда и квантовый характер излучения и поглощения света. В основу своей теории Бор положил два постулата.

Первый постулат Бора (постулат стационарных состояний): в атоме существуют стационарные (не изменяющиеся со временем) состояния, в которых он не излучает энергии. Стационарным состояниям атома соответствуют стационарные орбиты, по которым движутся электроны. Движение электронов по стационарным орбитам не сопровождается излучением электромагнитных волн.

В стационарном состоянии атома электрон, двигаясь по круговой орбите, должен иметь дискретные квантованные значения момента импульса, удовлетворяющие условию

$$m_e v r_n = n \hbar \quad (n = 1, 2, 3, \dots), \quad (210.1)$$

где m_e - масса электрона, v - его скорость по n -й орбите радиуса r_n ,

$$\hbar = h/(2\pi).$$

Второй постулат Бора (правило частот): при переходе электрона с одной стационарной орбиты на другую излучается (поглощается) один фотон с энергией

$$h\nu = E_n - E_m, \quad (210.2)$$

равной разности энергий соответствующих стационарных состояний (E_n и E_m - соответственно энергии стационарных состояний атома до и после излучения (поглощения)). При $E_m < E_n$ происходит излучение фотона (переход атома из состояния с большей энергией в состояние с меньшей энергией, т. е. переход электрона с более удаленной от ядра орбиты на более близлежащую), при $E_m > E_n$ - его поглощение (переход атома в состояние с большей энергией, т. е. переход электрона на более удаленную от ядра орбиту). Набор

возможных дискретных частот $\nu = (E_n - E_m)/h$ квантовых переходов и определяет линейчатый спектр атома.

4.9 Предпосылки возникновения периодического закона. Значение открытия периодического закона

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

Надо сказать, что в течение первых десятилетий XIX в. в развитии химии наблюдался быстрый прогресс. Возникшая в самом начале столетия, химическая атомистика явилась мощным стимулом для разработки теоретических проблем и развития экспериментальных исследований, которые привели к открытиям основных химических законов

Первые попытки систематизировать известные к тому времени элементы предпринял в 1789г. А.Лавуазье в своем учебнике химии. Его Таблица простых тел включала 35 простых веществ. А к моменту открытия периодического закона их уже насчитывалось 63. Надо сказать, что в первой половине XIX в. ученые предлагали различные классификации элементов, сходных по своим свойствам. Однако попытки установить закономерности изменений свойств в зависимости от атомного веса носили случайный характер и ограничивались большей частью констатацией отдельных фактов правильных отношений численных значений атомных весов между отдельными элементами в группах сходных элементов. Например, немецкий химик И.Деберейнер в 1816 – 1829гг. при сопоставлении атомных весов некоторых химически сходных элементов нашел, что для многих широко распространенных в природе элементов эти числа довольно близки, а для таких элементов, как Fe, Co, Ni, Cr, Mn, они практически одинаковы. Кроме того, он отметил, что относительный атомный вес SrO представляет собой приблизительное среднее арифметическое из атомных весов CaO и BaO. На этой основе Деберейнер предложил закон триад, состоящий в том, что сходные по химическим свойствам элементы могут быть сведены в группы по три элемента (триады), например Cl, Br, I или Ca, Sr, Ba. При этом атомный вес среднего элемента триады близок к половине суммы атомных весов крайних элементов.

Среди других исследователей, занимавшихся в 60-х годах XIX века сопоставлениями атомных весов элементов с учетом их различных свойств, можно назвать немецкого химика Л.Мейера. В 1864г. он опубликовал книгу Современные теории химии и их значение для химической статистики в которой приведена таблица из 44 элементов (известно в это время 63), расставленных в шести столбцах в соответствии с их валентностью по водороду. Из этой таблицы видно, что Мейер стремился, прежде всего, констатировать правильность в разностях значений атомных весов в группах сходных элементов. Однако он был далек от того, чтобы заметить наиболее существенную черту внутренней связи между элементами – периодичность их свойств. Даже в 1870г., уже после появления нескольких сообщений Д.И.Менделеева о периодическом законе, Мейер, опубликовавший кривую периодического изменения атомных объемов, не смог увидеть в этой кривой, представляющей собой одно из выражений периодического закона, основного признака закона. Между тем, через несколько месяцев после появления первых сообщений Д.И.Менделеева об открытом им периодическом законе, Л.Мейер выступил с претензией на приоритет этого открытия и в течение ряда лет настойчиво высказывал притязания по этому поводу.

4.10 Исторические предпосылки развития теории строения вещества.

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

Работы предшественников А. М. Бутлерова

1. Введение французскими химиками Л. Гитоном де Морво и А. Лавуазье термина «радикал» и истолкование органической химии как химии сложных радикалов (Ж. Дюма и Ф. Велер).

В 20—30-х гг. XX в. прошлого столетия сформировалась теория радикалов (Й. Берцелиус, Ю. Либих, Ж. Дюма), явившаяся одной из первых попыток объяснить природу органических веществ. Считалось, что органические вещества построены из радикалов — групп

атомов, без изменения переходящих из одного соединения в другое при химических реакциях. Радикалы рассматривали как «подлинные элементы органической химии» и считали их устойчивость постоянным свойством. Такие представления могут быть оценены как односторонние, хотя их признают и в настоящее время, когда доказано существование органических радикалов как промежуточных частиц, возникающих в ходе химических реакций. Этим не исчерпывается многообразная природа органических веществ и их превращений. 2. Создание теории типов французскими химиками Ж. Дюма, Ш. Жераром и О. Лораном (1848—1853), согласно которой органические вещества рассматривают как производные простейших неорганических веществ: водорода, хлороводорода, воды, аммиака. Такие формулы несколько похожи на современные. Но сторонники теории типов не считали их отражающими реальное строение веществ и писали множество различных формул одного соединения в зависимости от химических реакций, которые пытались записать с помощью этих формул. Строение молекул они считали принципиально непознаваемым, что наносило вред развитию науки.

3. Введение Й. Берцелиусом в 1830 г. термина «изомерия» для явления существования веществ одинакового состава, обладающих различными свойствами.

4. Успехи в синтезе органических соединений, в результате которых было развеяно учение о витализме, то есть о «жизненной силе», под влиянием которой якобы в организме живых существ образуются органические вещества:

- в 1828 г. Ф. Велер из неорганического вещества (цианата аммония) синтезировал мочевину;
- в 1842 г. русский химик Н. Н. Зинин получил анилин;
- в 1845 г. немецкий химик А. Кольбе синтезировал уксусную кислоту;
- в 1854 г. французский химик М. Бертло синтезировал жиры, и, наконец,
- в 1861 г. сам А. М. Бутлеров синтезировал сахароподобное вещество.

5. В середине XVIII в. химия становится более строгой наукой. В результате работ Э. Франкланда и А. Кекуле утвердилось понятие о валентности атомов химических элементов. Кекуле развил представление о четырехвалентности углерода. Благодаря трудам Каннищаро четче стали понятия об атомных и молекулярных массах, уточнены их значения и способы определения.

В 1860 г. более 140 ведущих химиков из разных стран Европы собрались на международный конгресс в г. Карлсруэ. Конгресс стал очень важным событием в истории химии: были обобщены успехи науки и подготовлены условия для нового этапа в развитии органической химии — появления теории химического строения органических веществ А. М. Бутлерова (1861 г.), а также для фундаментального открытия Д. И. Менделеева — Периодического закона и системы химических элементов (1869 г.).

В 1861 г. А. М. Бутлеров выступил на съезде врачей и естествоиспытателей в г. Шпейере с докладом «О химическом строении тел». В нем он изложил основы разработанной им теории химического строения органических соединений. Под химическим строением ученый понимал порядок соединения атомов в молекулах.

4.11 Свойства молекул с различным типом связи

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

Мельчайшей частицей вещества является молекула, образующаяся в результате взаимодействия атомов, между которыми действуют химические связи или химическая связь. Учение о химической связи составляет основу теоретической химии. Химическая связь возникает при взаимодействии двух (иногда более) атомов. Образование связи происходит с выделением энергии.

Химическая связь — это взаимодействие, которое связывает отдельные атомы в молекулы, ионы, кристаллы.

Химическая связь по своей природе едина: она имеет электростатическое происхождение. Но в разнообразных химических соединениях химическая связь бывает различного

типа; наиболее важные типы химической связи – это ковалентная (неполярная, полярная), ионная, металлическая. Разновидностями этих типов связи являются донорно-акцепторная, водородная и др. Между атомами металлов возникает металлическая связь.

Химическая связь, осуществляемая за счет образования общей, или поделенной, пары или нескольких пар электронов, называется ковалентной. В образование одной общей пары электронов каждый атом вносит по одному электрону, т.е. участвует «в равной доле» (Льюис, 1916 г.). Ниже приведены схемы образования химических связей в молекулах H_2 , F_2 , NH_3 и CH_4 . Электроны, принадлежащие различным атомам, обозначены различными символами.

В результате образования химических связей каждый из атомов в молекуле имеет устойчивую двух- и восьмиэлектронную конфигурацию.

При возникновении ковалентной связи происходит перекрывание электронных облаков атомов с образованием молекулярного электронного облака, сопровождающееся выигрышем энергии. Молекулярное электронное облако располагается между центрами обоих ядер и обладает повышенной электронной плотностью по сравнению с плотностью атомного электронного облака.

Осуществление ковалентной связи возможно лишь в случае антипараллельных спинов неспаренных электронов, принадлежащих различным атомам. При параллельных спинах электронов атомы не притягиваются, а отталкиваются: ковалентная связь не осуществляется. Метод описания химической связи, образование которой связано с общей электронной парой, называется методом валентных связей (МВС).

4.12 Типы кристаллических решеток.

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

В совокупности различные типы кристаллических решеток веществ представляют собой сетки с различной пространственной ориентацией, в узлах которых располагаются ионы, молекулы или атомы. Это стабильное геометрическое пространственное положение и называется кристаллической решеткой вещества. Расстояние между узлами одной кристаллической ячейки называется периодом идентичности. Пространственные углы, под которыми расположены узлы ячейки, называются параметрами. По способу построения связей кристаллические решетки могут быть простыми, базоцентрированными, гранецентрированными и объемно-центрированными. Если частицы вещества расположены лишь в углах параллелепипеда, такая решетка называется простой.

Если, кроме узлов, частицы вещества расположены и в середине пространственных диагоналей, то такое построение частиц в веществе имеет название объемно-центрированной кристаллической решетки.

Если кроме узлов в вершинах решетки имеется узел и в месте, где пересекаются воображаемые диагонали параллелепипеда, то перед вами - гранецентрированный тип решетки.

4.13 Водородная связь

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

Межмолекулярные водородные связи обуславливают ассоциацию молекул, что приводит к повышению температур кипения и плавления вещества. Например, этиловый спирт C_2H_5OH , способный к ассоциации, кипит при $+78,3^{\circ}C$, а диметиловый эфир CH_3OCH_3 , не образующий водородных связей, лишь при $24^{\circ}C$ (молекулярная формула обоих веществ C_2H_6O).

Образование Н-связей с молекулами растворителя способствует улучшению растворимости. Так, метиловый и этиловый спирты (CH_3OH , C_2H_5OH), образуя Н-связи с молекулами воды, неограниченно в ней растворяются.

Внутримолекулярная водородная связь образуется при благоприятном пространственном расположении в молекуле соответствующих групп атомов и специфически влияет

на свойства. Например, Н-связь внутри молекул салициловой кислоты повышает ее кислотность.

4.14 Внутренняя энергия системы

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

Внутренняя энергия термодинамической системы определена с точностью до произвольной постоянной величины.

Внутренняя энергия термодинамической системы U состоит из энергии движения молекул, энергий молекулярного, внутриатомного и других взаимодействий. В общем случае при термодинамическом анализе внутреннюю энергию не разделяют на составляющие части, а считают, что она является функцией состояния, т.е. определяет внутреннее состояние системы и зависит от параметров состояния.

Экспериментальные исследования свойств газов показали, что внутренняя энергия идеального газа зависит только от его температуры и не зависит от давления газа и занимаемого им объема.

Изменение внутренней энергии термодинамической системы всегда сопоставляется с физическими величинами: количеством работы, количеством термического воздействия, количеством химического или электрического воздействия.

В зависимости от свойств и конкретных условий систему можно заставить либо передавать часть своей внутренней энергии, либо воспринимать воздействия от окружающей среды.

Изменение внутренней энергии термодинамической системы равно разности между количеством теплоты и количеством механической работы.

Во внутреннюю энергию термодинамической системы не включают потенциальную энергию, обусловленную положением системы в пространстве, а также кинетическую энергию движения системы как целого.

V - внутренняя энергия термодинамической системы; E_t - энергия (- го тела окружающей среды; / - общее число таких тел.

4.15 Обратимые реакции в технологических процессах

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

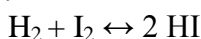
Обратимые и необратимые химические процессы. Химическое и фазовое равновесие. Факторы, воздействующие на химическое равновесие. Методы управления технологическими процессами, основанные на изменении скорости химических реакций и смещении химического равновесия.

Реакция, протекающая до конца, то есть до полного израсходования одного из реагирующих веществ называется необратимой.

Например: взаимодействие алюминия с соляной кислотой идет необратимо. Обратный процесс взаимодействия хлорида алюминия и водорода с получением алюминия и соляной кислоты невозможен.

Однако большинство химических реакций протекает не до конца, когда ни одно из исходных веществ не расходуется полностью. Такие реакции называются обратимыми.

В уравнениях обратимых реакций вместо знака равенства обычно ставят разнонаправленные стрелки, которые характеризуют одновременное протекание процессов в двух взаимно противоположных направлениях:



4.16 Порядок и молекулярность реакции

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

Число молекул, вступающих в реакцию, определяют молекулярность реакции.

Так, если в реакцию вступает одна молекула, то такая реакция называется молекулярной реакцией. Если в реакции участвуют две молекулы (безразлично, одинаковые или

нет), то такая реакция называется бимолекулярной. Встречаются также тримолекулярные реакции.

Реакции более высокой степени молекулярности крайне редки из-за малой вероятности одновременного столкновения большого числа молекул.

Поэтому большинство реакций протекают в несколько элементарных, простых стадий, в которых участвует небольшое число молекул.

Определить такие стадии – значит определить механизм, или путь реакции.

Скорость всей реакции определяется скоростью её наиболее медленной стадии, которая и определяет механизм.

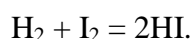
Поэтому закон действующих масс справедлив только для таких элементарных стадий.

Молекулярность реакции легко определить в случае простых реакций, протекающих в одну стадию. В большинстве же случаев довольно трудно найти молекулярность реакции.

Поэтому вводится понятие порядка реакции, который можно найти из кинетических уравнений, полученных экспериментально.

Порядок реакции по данному веществу равен степени, в которой концентрация данного вещества входит в уравнение скорости реакции.

Сумма показателей степеней, в которых концентрация всех исходных веществ входит в уравнение скорости реакции, равна порядку реакции в целом. Порядок химической реакции по веществу совпадает со стехиометрическим коэффициентом реакции лишь в очень простых реакциях, например в реакции синтеза йодистого водорода:

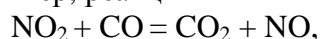


Порядок этой реакции по водороду (первый) и йоду (первый) равны стехиометрическими коэффициентами, а общий порядок реакции (второй) равен сумме стехиометрических коэффициентов в уравнении скорости реакции

В подавляющем большинстве случаев порядок реакции по веществу отличается от стехиометрических коэффициентов уравнения реакции для этого вещества.

Соответственно общий порядок реакции обычно не равен сумме стехиометрических коэффициентов уравнения реакции.

Например, реакция

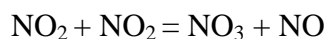


при температурах, меньших 298К, протекает по следующему механизму:

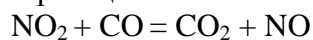
первая стадия процесса: $\text{NO}_2 + \text{NO}_2 = \text{NO}_3 + \text{NO}$

вторая стадия процесса: $\text{NO}_3 + \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{NO}_2,$

причем лимитирующей, т.е. скорость определяющей стадией является первая стадия процесса:

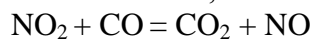


Согласно второму постулату химической кинетики, который утверждает, что скорость элементарной (однстадийной) реакции пропорциональна концентрации реагирующих веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, получим зависимость скорости реакции



от концентрации реагирующих веществ:

Обратите внимание, что скорость реакции



не зависит от концентрации оксида углерода CO.

Уравнение, выражающее зависимость скорости реакции от концентрации каждого вещества, называют кинетическим уравнением реакции в дифференциальной форме.

К сожалению, кинетическое уравнение реакции может быть получено только при её экспериментальном изучении и не может быть выведено из стехиометрического уравнения.

4.17 Цепные и фотохимические реакции

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

Цепные реакции играют важную роль во многих отраслях химии, в частности, в фотохимии, в органической химии, в процессах получения ядерной энергии. Сгорание топлива в двигателях внутреннего сгорания, крекинг углеводородного сырья, процессы полимеризации - все это процессы, протекающие по цепному механизму. Характерной особенностью цепных реакций является участие в них активных частиц (свободных атомов, радикалов, возбужденных молекул и др.), которые сталкиваясь с молекулами исходных веществ, образуют конечные продукты и новые активные частицы, которые вновь вступают в реакцию и т.д. Цепные реакции протекают обычно с большой скоростью и часто имеют характер взрыва.

Цепная реакция состоит из трех стадий:

1. Стадия инициирования. На этой стадии под действием света, нагревания, радиоактивного излучения или благодаря присутствию в системе специальных веществ - инициаторов, образуются активные частицы, например, радикалы.

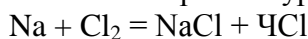
2. Стадия развития цепи. На этой стадии активные частицы взаимодействуют с исходными молекулами с образованием продуктов реакции и активных частиц. Стадия развития цепи состоит из многих тысяч и миллионов таких элементарных актов.

3. Стадия обрыва цепи. На этой стадии происходит разрушение активных частиц вследствие их столкновения между собой, со стенками сосуда или под действием специальных веществ - ингибиторов. На этом цепная реакция прекращается.

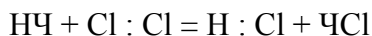
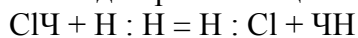
В качестве примера цепной реакции рассмотрим взаимодействие водорода с хлором, которое протекает со взрывом под действием света:

На стадии инициирования происходит разрыв ковалентной связи в молекуле хлора с образованием двух атомов, имеющих неспаренные электроны, т.е. радикалов:

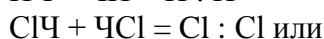
Появление радикалов хлора, а, значит, и цепную реакцию, можно вызвать и в темноте, если ввести в смесь газов небольшое количество паров натрия, который будет взаимодействовать с хлором по уравнению:



На стадии развития цепи протекают процессы:



и так далее. На стадии обрыва цепи реакция прекращается вследствие столкновения радикалов:



Фотохимическими называются реакции, протекающие под действием света.

При фотохимических реакциях энергия, необходимая для поддержания реакции или ее возбуждения, подводится в форме электромагнитных колебаний. К фотохимическим реакциям относятся фотосинтез (синтез углеводов из диоксида углерода и воды в растениях), фотографический процесс, выцветание красок, люминесценция и др. К фотохимическим реакциям относится и взаимодействие водорода с хлором, рассмотренное выше.

Фотохимическое действие света состоит в том, что молекулы реагирующего вещества, поглощая кванты света, возбуждаются, т.е. увеличивается их внутренняя энергия и становятся реакционноспособными.

Фотохимические реакции можно разделить на две группы:

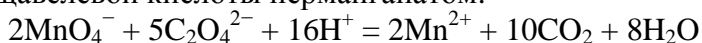
1. Реакции, которые термодинамически должны протекать самопроизвольно ($DG < 0$), например, реакция водорода с хлором. Свет играет только роль возбудителя реакции, т.е. способствует преодолению потенциального барьера.

2. Реакции, термодинамически несамопроизвольные ($DG > 0$). Для их проведения необходима затрата энергии извне, которая доставляется в форме электромагнитных колебаний.

4.18 Автокатализ

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

Автокатализ — катализ химической реакции одним из её продуктов или исходных веществ. Одним из наиболее широко известных примеров автокатализа является окисление щавелевой кислоты перманганатом:



Катализатором этой реакции являются ионы Mn^{2+} . При комнатной температуре эта реакция вначале протекает медленно, но по мере накопления в растворе продукта катализатора, она ускоряется.

Автокатализ играет ключевую роль в эволюционной химии, поскольку реакция, катализируемая собственными продуктами, получает преимущество перед реакциями, получающими катализатор извне (тем более — перед некаталитическими реакциями), что создает условия для естественного отбора.

4.19 Ферментативный катализ

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

ФЕРМЕНТАТИВНЫЙ КАТАЛИЗ (биокатализ), ускорение биохим. р-ций при участии белковых макромолекул, называемых ферментами (энзимами). Ферментативный катализ — разновидность катализа, хотя термин "ферментация" (брожение) известен с давних времен, когда еще не было понятия хим. катализа.

Первое исследование ферментативного катализа как хим. процесса было выполнено К. Кирхгофом, к-рый в 1814 продемонстрировал ферментативную конверсию крахмала в растворимые углеводы.

Заметный вклад в представление о природе ферментативного катализа внесли работы И. Берцелиуса и Э. Мичерлиха, к-рые включили ферментативные р-ции в категорию хим. каталитич. процессов. В кон. 19 в. Э. Фишер высказал гипотезу о специфичности ферментативных р-ций и тесном стерич. соответствии между субстратом и активным центром фермента. Основы кинетики ферментативных р-ций были заложены в работах Л. Михаэ-лиса (1913).

4.20 Ингибиторы химического процесса

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

Ингибиторы химические, вещества, тормозящие разнообразные химические реакции; находят широкое применение для предотвращения или замедления нежелательных процессов, например коррозионного разрушения металлов, окисления топлив, смазочных масел и пищевых продуктов, полимеризации, старения полимеров и др. Характерной особенностью ингибиторов химических является эффективность их в малых концентрациях — от тысячных долей % до нескольких %. Эффективность ингибирования зависит от природы ингибитора химического и характера ингибируемой реакции, а также от количества ингибитора химического, времени его введения в реакционную среду, температуры, содержания других веществ, влияющих на эффективность ингибитора.

Ингибиторы коррозии вводят в коррозионно-активную среду для защиты металлов от коррозии. Ингибиторы коррозии относятся к наиболее эффективным средствам борьбы с коррозией и находят широкое применение при травлении металлов с це-

лью удаления окалины, для защиты энергетического оборудования, при добыче и переработке нефти и газа, в промышленном и бытовом водоснабжении, в охлаждающих системах промышленного оборудования и транспортных средств (двигатели внутреннего сгорания), для защиты от атмосферной коррозии изделий машиностроения, при гидроиспытаниях и т. д. Широко используют ингибиторы химические для защиты деталей машин и приборов во время межоперационного хранения, консервации и транспортировки. Защитное действие ингибиторов коррозии определяется их способностью изменять кинетику электрохимических реакций, обуславливающих коррозионный процесс. В зависимости от того, какую из электрохимических реакций сильнее тормозят ингибиторы коррозии, они делятся на анодные, катодные и смешанные. К анодным ингибиторам коррозии относятся, например, такие окислители, как хроматы и нитриты, широко применяемые в промышленности (авиационной, химической, нефтеперерабатывающей и т. д.).

4.21 Фазовые равновесия

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

Равновесие фаз в термодинамике — состояние, при котором фазы в термодинамической системе находятся в состоянии теплового, механического и химического равновесия.

Типы фазовых равновесий:

Тепловое равновесие означает, что все фазы вещества в системе имеют одинаковую температуру.

Механическое равновесие означает равенство давлений по разные стороны границы раздела соприкасающихся фаз. Строго говоря, в реальных системах эти давления равны лишь приближенно, разность давлений создается поверхностным натяжением.

Химическое равновесие выражается в равенстве химических потенциалов всех фаз вещества.

4.22 Свободная и связанная энергия системы

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

Воспользовавшись справочником Б.Яворского и А.Детлафа (1990), работой В.Эткина (2006) и словарными определениями, мы схематизировали на представленном рисунке терминологию, относящуюся к понятию “энергия” в термодинамике. На этой схеме мы воспользовались общепринятой символикой. На схеме учтена классификация энергии по формам и видам, опубликованная в работах И.Когана (2007, 2009).

В 1882 г. Г.Гельмгольц ввел деление внутренней энергии системы на свободную энергию и связанную энергию. Свободная энергия – это работоспособная часть внутренней энергии системы. А связанная энергия – это неработоспособная часть внутренней энергии системы, связанная с хаотическим движением составляющих систему частиц, или так называемая “обесцененная” энергия системы. Ее называют также энергией Гельмгольца. Классификация Гельмгольца показана на схеме штрих-пунктирными линиями.

4.23 Закон разбавления Оствальда

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

Степень диссоциации ($\alpha_{\text{дис}}$) и константа диссоциации ($K_{\text{дис}}$) слабого электролита количественно связаны между собой. Выведем уравнение этой связи на примере слабой одноосновной кислоты типа HAn.

Из уравнения $\text{HAn} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{An}^-$ видно, что из одной молекулы кислоты в растворе в результате диссоциации появляется один катион (H^+) и один анион (An^-). Зная, какая часть электролита в растворе продиссоциировала, можно рассчитать концентрацию ионов в растворе. Пусть концентрация кислоты в растворе равна $C_{\text{м}}$ (моль/л), степень диссоциации кислоты в этом растворе – $\alpha_{\text{дис}}$, тогда:

Концентрация кислоты, которая продиссоциировала – $C_{\text{м дис}}(\text{HAn}) = \alpha_{\text{дис}} C_{\text{м}}(\text{HAn})$

Концентрация ионов в растворе - $C_M(H^+) = C_{M \text{ дис}}(HAn) = a C_M \text{ (моль/л)}$,
 $C_M(An^-) = C_{M \text{ дис}}(HAn) = a_{\text{дис}} C_{M \text{ дис}} \text{ (моль/л)}$.

Часть концентрации кислоты, которая не продиссоциировала и находится в растворе в молекулярной форме:

$$C_{M(\text{мол})} = C_M(HAn) - C_{M \text{ дис}}(HAn) = C_M(HAn) - a_{\text{дис}} C_M(HAn) = (1 - a_{\text{дис}}) C_M.$$

Тогда запишем выражение для $K_{\text{рав}}$ с учетом сделанных вычислений:

$$K_{\text{лис}} = \frac{C_M(H^+) \cdot C_M(An^-)}{C_M(HAn)} = \frac{(a_{\text{дис}} C_M) \cdot (a_{\text{дис}} C_M)}{(1 - a_{\text{дис}}) C_M} = \frac{(a_{\text{дис}})^2 (C_M)^2}{(1 - a_{\text{дис}}) C_M} = \frac{(a_{\text{дис}})^2 C_M}{(1 - a_{\text{дис}})}$$

Для слабых электролитов $a_{\text{дис}} \ll 1$, поэтому уравнение для $K_{\text{дис}}$ можно упростить:

$$K_{\text{лис}} = a_{\text{дис}}^2 C_M$$

Это выражение носит название **закона разбавления Оствальда** и определяет зависимость $a_{\text{дис}}$ от концентрации **слабого** электролита в растворе: $a_{\text{дис}} = (K_{\text{лис}} / C_M(HAn))^{1/2}$.

Из уравнения видно, при уменьшении концентрации слабого электролита в растворе, степень диссоциации его увеличивается. Для многоосновных кислот по закону разбавления Оствальда степень диссоциации рассчитывается для каждой ступени отдельно.

4.24 Протолитическая теория Бренстеда-Лоури.

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

Протолитическая теория кислот и оснований Бренстеда-Лоури.

В 1923 году Бренстед и Лоури разработали протонную теорию кислот и оснований.

Согласно этой теории:

- Кислотой называют всякое вещество, молекулярные частицы которого (и ионы) способны отдавать протон, т.е. быть донором протонов. (НВ)
- Основанием называют всякое вещество, молекулярные частицы которого (и ионы) способны присоединять протоны, т.е. быть акцепторами протонов. (В)

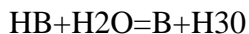
Молекула и ион или 2 иона, отличающиеся друг от друга на передаваемый протон, называются сопряжённой кислотно-основной парой.

В водных растворах кислот и оснований можно выделить 2 сопряжённые пары, одну из которых образует растворитель.

Равновесие, устанавливающееся в растворах между кислотами и сопряжёнными основаниями, называется протолитическим равновесием или кислотно-основным равновесием.

В водных растворах для произвольной кислоты (НВ) функцию основания выполняет вода.

2 кислотно-основная пара



Кислота1 основание2 основание1 кислота2

1кисотно-основная пара

(сопряжённая пара)

Сила кислот определяется их способностью отдавать протон, а оснований – принимать его.

Мерой этой способности служит соответственно константа кислотности (K_a) и основности (K_b).

Константа вышеприведённого процесса будет иметь вид:

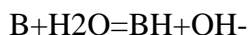
$$K = [В^-] \cdot [H_3O^+] / [HВ] \cdot [H_2O]$$

Поскольку концентрация $[H_2O] = \text{const}$, то и $K[H_2O] = \text{const}$, тогда

Константа кислотности

$$K_a = [В^-] \cdot [H_3O^+] / [HВ] = K[H_2O]$$

Для произвольного основания Вв водном растворе функцию кислоты будет выполнять вода.



Основание¹ кислота² кислота¹ основание²

Константа основности

$$K_b = [BH^+][OH^-] / [B]$$

Константы кислотности и основности в сопряжённой паре для водного раствора связаны между собой соотношением:

$$K_a \cdot K_b = K_w = [H_3O^+][OH^-] - \text{ионное произведение воды.}$$

Чем сильнее кислота, тем слабее сопряжённое ей основание, и наоборот.

Для удобства расчётов часто пользуются не самими константами, а их показателями, т.е. десятичными \lg , взятыми со знаком «минус» .

$$pK_a = -\lg K_a$$

$$pK_b = -\lg K_b$$

$$pK_a + pK_b = 14$$

Классификация кислот и оснований Бренстеда:

Кислоты подразделяются на:

1). Нейтральные: HCl, H_2SO_4, H_3PO_4 .

2) Катионные: NH_4^+, H_3O^+

3). Анионные: $HPO_4^{2-}, H_2PO_4^-$

Основания:

1). Нейтральные: NH_3, H_2O

2). Катионные: $NH_2-NH_3^+$

3). Анионные: OH^-, CH_3COO^-, Cl^-

Электронная теория Льюиса

Отличительный признак кислот и оснований Льюиса является то, что они взаимодействуют друг с другом с образованием донорно-акцепторных связей.

По Льюису:

- Кислота – это вещество, принимающее электронную пару, т.е. акцептор электрона.

- Основание – это вещество, поставляющее электроны для образования химической связи, т.е. донор электронов.

В результате приобретаются пары электронов, атомом, ответственным за кислотные свойства рассматриваемого соединения часто возникают завершённые электронные конфигурации.

Основания Льюиса должны обладать одной парой валентных электронов, которые они способны предоставить партнёру для образования ковалентной связи.

К основаниям Льюиса относятся галогенид-ионы, аммиак, алифатические и ароматические амины, кислородные соединения R_2CO (R – органический радикал).

Кислоты Льюиса – это любые соединения со свободной орбиталью. Это галогениды бора, алюминия, кремния, олова и другие соединения.

Достоинства теории Льюиса:

- применимость к широкому кругу реакций.

Рассмотренные теории диссоциации кислот и оснований не противоречат, а дополняют друг друга и имеют глубокую внутреннюю связь. Так, кислоты, по Бренстеду, можно рассматривать как частный случай льюисовских кислот, поскольку протон характеризуется большим сродством к электронной паре и может рассматриваться, по Льюису, как кислота.

4.25 Кислоты и основания Льюиса

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

Сила кислот и оснований Льюиса определяется константой равновесия K образования продукта нейтрализации АВ:

$$K = \dots (3.2)$$

В бренстедовских кислотно-основных реакциях основания всегда координируются с протоном. Если же данная молекула или анион координируется с одной из миллионов возможных кислот Льюиса, то эта молекула или ион уже считаются основанием Льюиса. Таким образом, основность по Бренстеду можно определить как частный случай основности по Льюису, в котором основания образуют связь с протоном.

Кислоты Льюиса можно разделить на классы в зависимости от того, с каким атомом кислоты координируется основание. Например, BF_3 можно считать бор-кислотой (В-кислотой), поскольку реагирующее основание образует связь с бором. Когда *трет*-бутильный катион координируется с хлорид-ионом и дает *трет*-бутилхлорид, его можно считать С-кислотой. Ион нитрония (NO_2^+) в большинстве реакций действует как N-кислота и т.д.

Кислоты Льюиса	BF_3 В-кислота	$(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ С-кислота	NO_2^+ N-кислота	CH_3O^+ О-кислота
Кислоты Бренстеда		CH_3NO_2 СН-кислота	CH_3NH_3^+ NH-кислота	CH_3OH ОН-кислота

Сила основания В, определяемая константой равновесия в уравнении (3.2), естественно, зависит от природы кислоты А. Это связано с тем, что энергия взаимодействия зависит от относительного положения уровней ВЗМО основания и НСМО кислоты (разд. 2.3.4, гл. 2), а положение этих уровней связано с электроотрицательностью данного элемента. Так, сила основания в реакции с С-кислотами (карбокатионами) называется основностью по углероду, в реакции с BF_3 - основностью по бору и т.д. Следует ожидать, что основность, например, по углероду, для данного основания не будет постоянной для всех С-кислот; $K_{\text{в}}$ в уравнении (3.2) должна, может быть, и в небольшой степени, но все же изменяться при изменении карбокатиона, с которым координируется основание. Следовательно, нужно различать и основность по CH_3^+ , C_6H_5^+ , $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+$, $\text{CH}_3\text{-C}^+=\text{O}$ и т.д.

Аналогично кислотам, основания Льюиса (и Бренстеда) можно классифицировать как С- (например, CN^-), N- или О-основания.

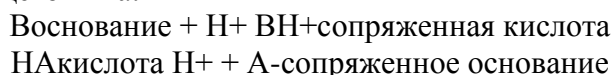
Для органической химии наиболее важное значение имеют С-кислоты, т.е. карбокатионы, и С-основания, т.е. карбанионы. Эти, как правило нестабильные частицы образуются в качестве интермедиатов во многих реакциях и будут подробно рассматриваться в данной и последующих главах.

4.26 Буферные системы

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

Буферными называют растворы, рН которых практически не изменяется от добавления к ним небольших количеств сильной кислоты или щелочи, а также при разведении. Простейший буферный раствор - это смесь слабой кислоты и соли, имеющей с этой кислотой общий анион (например, смесь уксусной кислоты CH_3COOH и ацетата натрия CH_3COONa), либо смесь слабого основания и соли, имеющей с этим основанием общий катион (например, смесь гидроксида аммония NH_4OH с хлоридом аммония NH_4Cl).

С точки зрения протонной теории Согласно протонной теории, кислотой называют всякое вещество, молекулярные частицы которого (в том числе и ионы) способны отдавать протон, т.е. быть донором протонов; основанием называют всякое вещество, молекулярные частицы которого (в том числе и ионы) способны присоединять протоны, т.е. быть акцептором протонов. буферное действие растворов обусловлено наличием кислотно-основного равновесия общего типа:



Сопряженные кислотно-основные пары В /ВН⁺ и А- /НА называют буферными системами.

Буферные растворы играют большую роль в жизнедеятельности. К числу исключительных свойств живых организмов относится их способность поддерживать постоянство рН биологических жидкостей, тканей и органов - кислотно-основной гомеостаз. Это постоянство обусловлено наличием нескольких буферных систем, входящих в состав этих тканей.

Классификация кислотно-основных буферных систем. Буферные системы могут быть четырех типов:

Слабая кислота и ее анион А- /НА:

ацетатная буферная система СН₃СОО⁻/СН₃СООН в растворе СН₃СООNa и СН₃СООН, область действия рН 3,8 - 5,8.

Водород-карбонатная система НСО₃⁻/Н₂СО₃ в растворе NaHCO₃ и Н₂СО₃, область её действия - рН 5,4 - 7,4.

Слабое основание и его катион В/ВН⁺:

аммиачная буферная система NH₃/NH₄⁺ в растворе NH₃ и NH₄Cl, область ее действия - рН 8,2 - 10,2.

Анионы кислой и средней соли или двух кислых солей:

карбонатная буферная система СО₃²⁻/НСО₃⁻ в растворе Na₂СО₃ и NaHCO₃, область ее действия рН 9,3 - 11,3.

фосфатная буферная система НРО₄²⁻/Н₂РО₄⁻ в растворе Na₂НРО₄ и NaH₂РО₄, область ее действия рН 6,2 - 8,2.

Эти солевые буферные системы можно отнести к 1-му типу, т. к. одна из солей этих буферных систем выполняет функцию слабой кислоты. Так, в фосфатной буферной системе анион Н₂РО₄⁻ является слабой кислотой.

4. Ионы и молекулы амфолитов. К ним относят аминокислотные и белковые буферные системы. Если аминокислоты или белки находятся в изоэлектрическом состоянии (суммарный заряд молекулы равен нулю), то растворы этих соединений не являются буферными. Они начинают проявлять буферное действие, когда к ним добавляют некоторое количество кислоты или щелочи. Тогда часть белка (аминокислоты) переходит из ИЭС в форму “белок-кислота” или соответственно в форму “белок-основание”. При этом образуется смесь двух форм белка: (R - макромолекулярный остаток белка)

а) слабая “белок-кислота” + соль этой слабой кислоты:

СОО⁻- СООН

R - СН + Н⁺ R - СН

N+H₃ N+H₃

основание А- сопряженная кислота НА

(соль белка-кислоты) (белок-кислота)

б) слабое “белок-основание” + соль этого слабого основания:

СОО⁻- СОО⁻

R - СН + ОН⁻ R - СН + Н₂O

N+H₃ NH₂

кислота ВН⁺ сопряженное основание В

(соль белка-основания) (белок-основание)

Таким образом, и этот тип буферных систем может быть отнесен соответственно к буферным системам 1-го и 2-го типов.

4.27 Значение гидролиза солей в природе, быту, сельскохозяйственном производстве

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

Живые организмы осуществляют гидролиз различных органических веществ в ходе реакций катаболизма при участии ферментов. Например, в ходе гидролиза при участии

пищеварительных ферментов белки расщепляются на аминокислоты, жиры — на глицерин и жирные кислоты, полисахариды (например, крахмал и целлюлоза) — на моносахариды (например, на глюкозу), нуклеиновые кислоты — на свободные нуклеотиды.

При гидролизе жиров в присутствии щелочей получают мыло; гидролиз жиров в присутствии катализаторов применяется для получения глицерина и жирных кислот. Гидролизом древесины получают этанол, а продукты гидролиза торфа находят применение в производстве кормовых дрожжей, воска, удобрений и др.

4.28 Окислительно-восстановительные процессы в производственной практике и с/х.

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

Окислительно-восстановительные процессы — одни из важнейших процессов природы. Эти реакции относятся к числу наиболее распространенных химических реакций и имеют огромное значение в теории и практике. К ним относятся:

основные процессы жизнедеятельности — дыхание и обмен веществ в живых организмах, гниения и брожения, фотосинтез в зеленых частях растений. Например, в процессе фотосинтеза из углекислого газа и воды под действием света образуются органические вещества и выделяется кислород: $6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{O}_2$.

основные процессы в природе: круговорот элементов в природе, процессы коррозии, сгорания веществ, извержение вулкана с образованием серы, связывание атмосферного азота касанием ходе грозových разрядов, потемнение серебряных вещей;

Окислительно-восстановительные процессы в природе

основные процессы черной и цветной металлургии: добыча металлов, кислот, щелочей, аммиака, и многие другие ценных продуктов, электрохимическое производство.

Преобразование химической энергии в электрическую или тепловую энергию продуктов сгорания.

Процессы, происходящие в гальванических элементах и аккумуляторах.

На окислительно-восстановительных реакциях основаны методы объемного анализа в аналитической химии.

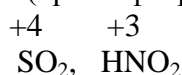
Природоохранные мероприятия, борьба с вредителями сельского хозяйства, обеззараживания овощехранилищ и прочее; очистки различных веществ, природных и сточных вод, выхлопных газов и тому подобное.

4.29 Окислительно-восстановительная двойственность

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

Окислительно-восстановительная двойственность — это способность атома, находящегося в промежуточной степени окисления, быть как восстановителем, так и окислителем, в зависимости от того, с каким веществом он реагирует.

Например, окислительно-восстановительную двойственность проявляют все неметаллы (кроме фтора и кислорода), нитриты, сульфиты, некоторые сложные вещества:



4.30 Классы комплексных соединений

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

Как химические вещества комплексные соединения делятся на ионные (их иногда называют ионогенными) и молекулярные (неионогенные) соединения. Ионные комплексные соединения содержат заряженные комплексные частицы — ионы — и являются кислотами, основаниями или солями (см. § 1). Молекулярные комплексные соединения состоят из незаряженных комплексных частиц

(молекул), например: $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ или $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$ – отнесение их к какому-либо основному классу химических веществ затруднительно.

Входящие в состав комплексных соединений комплексные частицы довольно разнообразны. Поэтому для их классификации используется несколько классификационных признаков: число центральных атомов, тип лиганда, координационное число и другие.

По числу центральных атомов комплексные частицы делятся на одноядерные и многоядерные. Центральные атомы многоядерных комплексных частиц могут быть связаны между собой либо непосредственно, либо через лиганды. И в том, и в другом случае центральные атомы с лигандами образуют единую внутреннюю сферу комплексного соединения:

По типу лигандов комплексные частицы делятся на

1) Аквакомплексы, то есть комплексные частицы, в которых в качестве лигандов присутствуют молекулы воды. Более или менее устойчивы катионные аквакомплексы $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n]^m$, анионные аквакомплексы неустойчивы. Все кристаллогидраты относятся к соединениям, содержащим аквакомплексы, например:

$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на самом деле $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$;

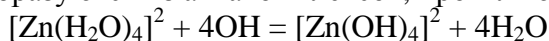
$\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ на самом деле $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$;

$\text{Zn}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на самом деле $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BrO}_3)_2$;

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ на самом деле $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

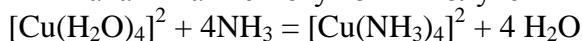
2) Гидроксикомплексы, то есть комплексные частицы, в которых в качестве лигандов присутствуют гидроксильные группы, которые до вхождения в состав комплексной частицы были гидроксид-ионами, например: $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$.

Гидроксикомплексы образуются из аквакомплексов, проявляющих свойства катионных кислот:



3) Аммиакаты, то есть комплексные частицы, в которых в качестве лигандов присутствуют группы NH_3 (дообразования комплексной частицы – молекулы аммиака), например: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

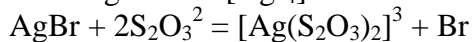
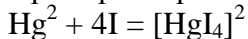
Аммиакаты также могут быть получены из аквакомплексов, например:



Окраска раствора в этом случае меняется с голубой до ультрамариновой.

4) Ацидокомплексы, то есть комплексные частицы, в которых в качестве лигандов присутствуют кислотные остатки как бескислородных, так и кислородсодержащих кислот (до образования комплексной частицы – анионы, например: Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , S^{2-} , NO_2^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и т. п.).

Примеры образования ацидокомплексов:



Последняя реакция используется в фотографии для удаления с фотоматериалов непрореагировавшего бромида серебра.

(При проявлении фотопленки и фотобумаги незасвеченная часть бромида серебра, содержащегося в фотографической эмульсии, не восстанавливается проявителем.

Для ее удаления и используют эту реакцию (процесс носит название "фиксирования", так как неудаленный бромид серебра в дальнейшем на свету постепенно разлагается, разрушая изображение)

5) Комплексы,

в которых лигандами являются атомы водорода, делятся на две совершенно разные группы: гидридные комплексы и комплексы, входящие в состав ониевых соединений.

При образовании гидридных комплексов – $[\text{BH}_4]$, $[\text{AlH}_4]$, $[\text{GaH}_4]$ – центральный атом является акцептором электронов, а донором – гидридный ион. Степень окисления атомов водорода в этих комплексах равна –1.

В ониевых комплексах центральный атом является донором электронов, а акцептором – атом водорода в степени окисления +1. Примеры: H_3O или $[\text{OH}_3]$ – ион оксония, NH_4 или $[\text{NH}_4]$ –

ион аммония. Кроме того существуют изамещенные производные таких ионов:

$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]$ – ион тетраметиламмония, $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ – ион тетрафениларсония, $[\text{OH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ – ион диэтилоксония и т. п.

6) Карбонильные комплексы – комплексы,

в которых в качестве лигандов присутствуют группы CO (дообразования комплекса – молекулы монооксида углерода), например: $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ и др.

7) Анионгалогенатные комплексы – комплексы типа $[\text{I}(\text{I})_2]$.

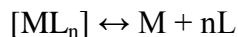
По типам

лигандов выделяют и другие классы комплексных частиц. Кроме того существуют комплексные частицы различными по типу лигандами; простейший пример – аквагидроксокомплекс $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})]$.

4.31 Устойчивость комплексных соединений в растворе.

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

При получении растворов комплексных соединений, происходит их диссоциация на ионы внутренней и внешней сферы. После отщепления внешней сферы (первичная диссоциация), обратимой диссоциации подвергается внутренняя сфера (вторичная диссоциация):



Заряды для упрощения опущены, а ионы представлены в негидрированном виде.

Диссоциация комплекса протекает ступенчато, т.е. лиганды удаляются из внутренней сферы последовательно один за другим.

При смешивании двух растворов, содержащих ионы металла и лиганд, произойдет ступенчатое комплексообразование, т.е. последовательное присоединение лиганда к металлу:



.....

.....



Присоединение лиганда к металлу будет происходить до тех пор, пока количество лигандов не станет равным координационному числу комплексообразователя. Устанавливается динамическое равновесие, при котором происходит как образование комплекса, так и его распад.

Каждой ступени также соответствует свое состояние равновесия, которое характеризуется соответствующей константой равновесия. Константы K_1, K_2, \dots, K_n называют *ступенчатыми константами устойчивости (образования) комплексов*.

4.32 Активные частицы в органической химии

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

Активные частицы остаются в среде в незначительной концентрации; при этом между их образованием и исчезновением устанавливается определенный стационарный ре-

жим. Принцип стационарности концентрации активных частиц позволяет упростить реакционную схему при описании ее кинетическим уравнением.

Активные частицы, принимающие участие в органических реакциях, могут быть нейтральными, а также положительно или отрицательно заряженными.

Активные частицы (свободных атомов и радикалов), образовавшиеся в первичной фотохимической реакции, далее сами вступают во вторичные химические реакции, уже не зависящие. Активные частицы, образовавшиеся в первичных процессах, могут вступать в химическое взаимодействие с обычными молекулами. Они, очевидно, могут и дезактивироваться, отдавая избыточную энергию путем излучения или превращения ее в теплоту. Активная частица может передавать свою энергию молекуле другого вещества, а та затем вступать в химическую реакцию.

Активные частицы могут образовываться под действием света, вследствие термической диссоциации, электрического разряда, поглощения рентгеновского излучения. Начало цепной реакции может быть обеспечено добавлением к реакционной смеси инициаторов, малоустойчивых веществ, легко распадающихся с образованием радикалов.

4.33 Физические свойства и состав нефти

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

Нефть — горючая маслянистая жидкость со специфическим запахом. Состоит она в основном из жидких углеводородов, которые образованы только углеродом и водородом. Причём в составе нефти углерод преобладает — его содержится 79—88%, а водорода всего 11—14%. Кроме жидких углеводородов нефть в небольших количествах (до 5%) содержит серу, кислород и азот. В очень незначительных концентрациях (до 0,03%) в нефти присутствуют металлы — ванадий, никель, железо, алюминий, медь, магний, барий, стронций, марганец, хром, кобальт, молибден, калий, натрий, цинк, кальций, серебро, галлий, а также бор, мышьяк, йод.

Одна из важных характеристик сырой (непере-работанной) нефти — плотность. Она возрастает с увеличением процентного содержания в ней тяжёлых углеводородов (например, смол) .

По плотности выделяют лёгкую (800— 870 кг/м³, среднюю (871—910 кг/м³) и тяжёлую (свыше 910 кг/м³) разновидности нефти.

Для специалистов важны и такие показатели, как температура начала кипения (выше 28° С) , удельная теплота сгорания (43,7—46 МДж/кг) и температура вспышки (35—120° С) . Вязкость — показатель текучести сырой нефти — возрастает с увеличением её плотности.

Основу горючих газов составляет смесь газообразных углеводородов — метана, этана, пропана, бутана и пентана. Доля углерода в горючих газах составляет 42—78%, водорода — 14—24%. Обычно содержание азота в виде примеси не превышает 11%, но иногда достигает 30—50% и более. Кроме того, присутствуют углекислый газ, водяные пары. Содержание углекислого газа колеблется от долей процента до 2—4%, реже до 10—15% и более. В горючих газах содержатся также гелий, аргон, водород, ртуть. Концентрации гелия в большинстве случаев составляют сотые и тысячные доли процента, но имеются месторождения горючих газов с содержанием гелия 5—8%. Кислород находится в связанном состоянии в составе углекислого газа.

Природный горючий газ обычно бесцветный и, как правило, без запаха. Исключением является газ, в состав которого входит сероводород.

Горючие газы состоят в основном из метана (85—99,5%). В залежах газа иногда присутствуют газоконденсаты, представляющие собой природную смесь газообразных и легкокипящих жидких углеводородов. При больших давлениях и высоких температурах, господствующих в недрах, газоконденсаты находятся в парообразном состоянии. Но в условиях низких температур и обычного атмосферного давления из них выпадает жидкая составляющая — конденсат. Это — бесцветная или светло-коричневая жидкость. Природ-

ный газ помимо главного своего назначения — служить топливом используется в химической промышленности для производства синтетического каучука и полиэтилена.

Наиболее ценное свойство нефти и горючего газа — то, что они выделяют при горении значительное количество тепла. Отношение количества теплоты, выделяющейся при горении, к массе сгоревшего до конца (т. е. до образования углекислоты и воды) вещества называется теплотой сгорания топлива. Нефть, природный горючий газ и их производные обладают наивысшей среди всех видов топлива теплотой сгорания. Теплота сгорания природных горючих газов в среднем равна 38—40 МДж/кг, а нефти — 42—47 МДж/кг.

4.34 Крекинг нефтепродуктов

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

Крекинг (англ. *cracking*, буквально — расщепление), переработка нефти или её фракций для получения главным образом моторных топлив, а также сырья для химической промышленности. Различают 2 основных вида крекинга: термический, осуществляемый под действием высокой температуры и давления; каталитический, происходящий при одновременном воздействии высокой температуры, давления и катализатора. Термический крекинг проводят, например, при 450—550°C, давлении 4—6 МПа. Каталитический крекинг осуществляют, например, при 450—500°C, давлении до 0,4 МПа, в присутствии катализаторов — алюмосиликатов. Для переработки нефти с высоким содержанием сернистых и смолистых веществ применяют каталитический крекинг при 330—470°C, под давлением водорода 5—30 МПа (так называемый гидрокрекинг).

4.35 Маргарины

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

Маргарин — общий термин для обозначения любого заменителя сливочного масла. Основной компонент маргаринов — гидроированные (отверждённые) растительные жиры. Во многих странах маргарин является самым продаваемым продуктом в своей категории, хотя сливочное и оливковое масло также прочно удерживают свои рыночные позиции. В качестве твёрдого кулинарного жира маргарин широко используется в качестве ингредиента для приготовления многих блюд.

В просторечии и в скрытой рекламе маргаринов также часто называют маслом (например, «Лёгкое масло»), однако законодательно в большинстве стран на упаковках не разрешается называть маргарин маслом.

Маргарин состоит исключительно из растительных жиров, приобретших твердую, густую консистенцию в результате процесса гидрогенизации — тепловой обработки при температуре свыше 200 градусов. Чтобы превратиться из сероватой, неаппетитной массы в известный нам готовый продукт, маргарин нуждается в большом количестве красителей и других добавок.

При производстве маргарина в процессе гидрогенизации жидкие масла превращаются в твердые, пастообразные продукты. Делая масла тверже, эта реакция изменяет и их химическую структуру, превращая некоторые ненасыщенные жирные кислоты в их транс-изомеры, т. е. более вредные, полиненасыщенные вещества, которые оказывают на организм такое же воздействие, как и насыщенные жиры. Они увеличивают уровень холестерина и способствуют развитию атеросклероза. В самом маргарине отсутствует холестерин.

При умеренном потреблении масло более полезно, чем маргарин, поскольку это натуральный продукт. Если вы желаете иметь в составе своего бутерброда полностью ненатуральный переработанный продукт, тогда маргарин — это то, что вы искали. Если нет, то ограничьтесь потреблением небольшого количества масла.

Состав 100 гр. продукта:

вода, г 15.9

белки, г 0.3

жиры, г 82
углеводы, г 1
моно- и дисахариды, г 1
зола, г 0.5
калий, мг 10
кальций, мг 11
магний, мг 1
натрий, мг 171
фосфор, мг 7
железо, мкг сл.
витамин А (ретинол) , мг сл.
витамин В-каротин, мг сл.
витамин С (аскорбиновая кислота) , мг сл.
витамин В1 (тиамин) , мг сл.
витамин В2 (рибофлавин) , мг 0.02
витамин РР (ниацин) , мг 0.02
калорийность, ккал 743

4.36 Иприт: характеристика, токсичность

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

Иприт — наиболее эффективное ОВ, известное со времен первой мировой войны ("желтый крест", "Lost", "горчичный газ"). С военными целями это вещество впервые было использовано Германией с 12 на 13 июля 1917 г. при обстреле химическими снарядами англофранцузских войск в долине р. Ипр (Бельгия), откуда и пошло его название. Несмотря на то что иприт был применен на фронтах первой мировой войны позже других ОВ, потери от него были такими же, как от всех других ОВ вместе взятых. Это можно объяснить тем, что иприт вызывает поражения при различных видах аппликации. По опыту первой мировой войны наиболее характерными были "местные" поражения кожи, глаз и органов дыхания, приводящие к потере боеспособности. На этом основании в некоторых монографиях иприт относят к "несмертельным агентам", но это неверно.

Общая характеристика и токсичность иприта. Иприт — дихлордиэтилсульфид — $S(CH_2CH_2Cl)_2$ — отравляющее вещество (шифр армии США — "Н", "HD"). Иприт представляет собой бесцветную или слабо окрашенную маслянистую жидкость. Технический иприт — бурая маслянистая жидкость с запахом чеснока или горчицы (откуда и название в литературе "горчичный газ"), $t^{\circ} = 14^{\circ}C$, но может быть и ниже в зависимости от примесей, $t_{кип} = 217^{\circ}C$. Пары иприта в 5,5 раза тяжелее воздуха, $C_{макс} 20^{\circ}C = 0,6$ мг/л. Несмотря на малую упругость пара, концентрации иприта, создающиеся в воздухе, могут вызывать поражения глаз, органов дыхания и кожи различной степени тяжести.

Иприт плохо растворим в воде (0,07 %), чем объясняется его высокая гидролитическая устойчивость. Растворенный иприт гидролизуется с относительно высокой скоростью с образованием нетоксичного тиодигликоля и HCl . Время гидролиза наполовину растворенного в дистиллированной воде иприта при $5^{\circ}C$ составляет 3 ч, при $10^{\circ}C$ — 51 мин, при $20^{\circ}C$ — 10 мин, а при $37^{\circ}C$ — 3 мин. В морской воде гидролиз проходит с более низкой скоростью.

Сравнительно малая летучесть и высокая гидролитическая устойчивость благодаря плохой растворимости в воде обеспечивают стойкость иприта на поверхности техники и местности: летом — в течение многих недель, зимой — месяцев. Иприт хорошо растворим в органических растворителях, а также в резине, масляной краске и лаках, куда быстро проникает. Все это характеризует иприт как устойчивое, труднодегазируемое вещество. Основная форма применения — аэрозоль. Пороговая токсическая доза — $0,05$ мг * мин/л; $LCt_{50} = 0,15—0,2$ мг*мин/л; $LCt_{50} = 1,0—1,5$ мг*мин/л. Иприт оказывает кумулятивное действие. При действии через кожные покровы $LD_{50} = 50—70$ мг/кг. Дозы, вызывающие

поражения кожи, 0,05—0,1 мг/см. ПДК_{рабз} - $2 \cdot 10^{-4}$ мг/м³; ПДК_{атмв} - $2 \cdot 10^{-6}$ мг/м³; ПДК_{воды} $2 \cdot 10^{-4}$ мг/л.

Иприты обладают уникальными механизмами токсического действия: вызывают нарушения структуры и функции генетического аппарата клеток, необратимо угнетают ферменты тканевого дыхания и другие ферменты, поражая тем самым ключевые звенья метаболических процессов клетки.

4.37 Практическое применение ЭОС, токсические характеристики

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

К элементоорганическим соединениям относятся вещества, в молекулах которых содержатся атомы кремния, фосфора или металла. Элементоорганические соединения в последнее время находят все большее практическое применение в различных отраслях народного хозяйства. Многие из этих соединений по своим свойствам и степени пожарной опасности отличаются от всех других органических соединений и поэтому заслуживают специального рассмотрения.

Начиная с середины XX века в синтез элементоорганических соединений стали вовлекаться все новые химические элементы — алюминий, титан, хром, марганец, ванадий, железо, свинец, олово, кремний, фосфор, сера, мышьяк, фтор.

Например, химия кремнийорганических соединений позволила создать многотоннажное производство разнообразных полимеров, обладающих огнезащитными, водоотталкивающими, электроизоляционными и другими ценными свойствами.

Подлинным «революционером» в химической промышленности стала химия фторорганических соединений. Химия фторорганических соединений противопоставляет углеводородам фторуглероды: тетрафторметан CF_4 ; гексафторэтан — $\text{CF}_3\text{—CF}_3$; тетрафторэтилен — $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ и их производные, в составе которых имеется суперпрочная связь C—F

Фторуглероды и полимеры на их основе (тефлон) обладают исключительной устойчивостью к действию агрессивных сред (сильные кислоты и щелочи), низкой адгезией (малой способностью к прилипанию), повышенной способностью растворять кислород и абсолютной безвредностью для человеческого организма. В связи с этим, тефлон применяется в качестве материала для нужд восстановительной хирургии (протезы, сердечные клапаны), для изготовления долговечных подшипников скольжения, не требующих смазки и антипригарных покрытий. Перфторуглероды в виде эмульсий входят в состав кровезаменителей, косметических средств, твердых смазок и т.д.

4.38 Оптические изомеры

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

Химикам уже давно известно явление изомерии — когда два вещества имеют одну и ту же брутто-формулу (отражающую только количество разных атомов в веществе), но разные свойства — из-за разного порядка соединения атомов.

Особенно богата изомерами органическая химия. К примеру, этиловый спирт и диметиловый эфир имеют одну и ту же брутто-формулу: $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, но структурная формула спирта — $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$, а эфира — $\text{CH}_3\text{—O—CH}_3$. Эти вещества имеют разные свойства — как химические, так и физические (температура плавления, вязкость и т. д.).

В органической химии известны и так называемые *оптические изомеры* — молекулы, имеющие одинаковую структурную формулу, но не совместимые со своим зеркальным отражением. Простейший пример такой молекулы — это атом углерода с четырьмя разными заместителями. К примеру, CHClBrF или аланин $\text{CH}_3\text{CHNH}_2\text{COOH}$ (рис. 1). Наличие у такой молекулы двух разных конфигураций связано с тем, что у атома углерода, образующего четыре одинарные связи, эти связи направлены к вершинам тетраэдра.

Оптические изомеры имеют одинаковый цвет, температуру кипения, плотность. Однако такие вещества обладают интересным физическим свойством — они вращают плос-

кость поляризации пропущенного через них поляризованного света. Один изомер будет вращать ее влево, другой — вправо.

Атом углерода с четырьмя разными заместителями называется *хиральным атомом* (от греческого *heiros* «ладонь» — тот же корень, что и в слове «хиромантия»). Чем больше хиральных атомов в молекуле, тем больше у вещества может быть оптических изомеров.

Интересно, что возможны органические вещества, которые имеют оптические изомеры, хотя в них формально нет ни одного хирального атома — центра изомерии.

4.39 Рацемическая смесь

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

Рацемическая смесь (racemic mixture) (хим.), смесь в равных пропорциях двух энантиомеров в-в, проявляющих оптическую активность. Один из них - правовращающий, т.е. поворачивающий плоскость поляризации света, проходящего через него, в правую сторону; др. - левовращающий, отличается только направлением поворота. В рез-те оба эффекта взаимно гасят друг друга, и Р.с. не обнаруживает оптич. активности. Назв. происходит от рацемической винной к-ты, представляющей собой смесь равных кол-в D- (правовращающей) и B- (левовращающей) винных к-т.

4.40 Стереои́зомерия моносахаридов

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

Молекулы моносахаридов содержат несколько центров хиральности, что служит причиной существования многих стереоизомеров, отвечающих одной и той же структурной формуле. Например, в альдогексозе имеются четыре асимметрических атома углерода и ей соответствуют 16 стереоизомеров (2^4), т. е. 8 пар энантиомеров. По сравнению с соответствующими альдозами кетогексозы содержат на один хиральный атом углерода меньше, поэтому число стереоизомеров (2^3) уменьшается до 8 (4 пары энантиомеров).

Открытые (нециклические) формы моносахаридов изображают в виде проекционных формул Фишера. Углеродную цепь в них записывают вертикально. У альдоз наверху помещают альдегидную группу, у кетоз - соседнюю с карбонильной первичную спиртовую группу. С этих групп начинают нумерацию цепи.

Для обозначения стереохимии используется D,L-система. Отнесение моносахарида к D- или L-ряду проводят по конфигурации хирального центра, наиболее удаленного от оксогруппы, *независимо от конфигурации остальных центров!* Для пентоз таким «определяющим» центром является атом C-4, а для гексоз - C-5. Положение группы OH у последнего центра хиральности справа свидетельствует о принадлежности моносахарида к D-ряду, слева - к L-ряду, т. е. по аналогии со стереохимическим стандартом - глицериновым альдегидом.

Известно, что для обозначения стереохимического строения соединений с несколькими центрами хиральности универсальной является R,S-система (см. 7.1.2). Однако громоздкость получаемых при этом названий моносахаридов ограничивает ее практическое применение.

Большинство природных моносахаридов принадлежит к D-ряду. Из альдопентоз часто встречаются D-рибоза и D-ксилоза, а из кетопентоз - D-рибулоза и D-ксилулоза.

Общие названия кетоз образуются введением суффикса **-ул** в названия соответствующих альдоз: рибозе соответствует **рибулоза**, ксилозе - **ксилулоза** (из этого правила выпадает название «фруктоза», которое не имеет связи с названием соответствующей альдозы).

Как видно из приведенных выше формул, стереоизомерные d-альдогексозы, равно как d-альдопентозы и d-кетопентозы, являются диастереомерами. Среди них есть такие, которые отличаются конфигурацией только одного центра хиральности. Диастереомеры, различающиеся конфигурацией только одного асимметрического атома углерода, назы-

ваются *эпимерами*. Эпимеры - частный случай диастереомеров. Например, d-глюкоза и d-галактоза отличаются друг

от друга только конфигурацией атома C-4, т. е. являются эпимерами по C-4. Аналогично d-глюкоза и d-манноза - эпимеры по C-2, а d-рибоза и d-ксилоза - по C-3.

Каждой альдозе d-ряда соответствует энантиомер l-ряда с противоположной конфигурацией всех центров хиральности.

Циклические формы. Открытые формы моносахаридов удобны для рассмотрения пространственных отношений между стереоизомерными моносахаридами. В действительности моносахариды по строению являются *циклическими полуацетальми*. Образование циклических форм моносахаридов можно представить как результат внутримолекулярного взаимодействия карбонильной и гидроксильной групп (см. 9.2.2), содержащихся в молекуле моносахарида.

Полуацетальную гидроксильную группу в химии углеводов называют *гликозидной*. По свойствам она значительно отличается от остальных (спиртовых) гидроксильных групп.

В результате циклизации образуются термодинамически более устойчивые фуранозные (пятичленные) и пиранозные (шестичленные) циклы. Названия циклов происходят от названий родственных гетероциклических соединений - фурана и пирана.

Образование этих циклов связано со способностью углеродных цепей моносахаридов принимать достаточно выгодную клешневидную конформацию (см. 7.2.1). Вследствие этого в пространстве оказываются сближенными альдегидная (или кетонная) и гидроксильная при C-4 (или при C-5) группы, т. е. те функциональные группы, в результате взаимодействия которых осуществляется внутримолекулярная циклизация. Если у альдогексоз в реакцию вступит гидроксильная группа при C-5, то возникает полуацеталь с шестиленным пиранозным циклом. Аналогичный цикл у кетогексоз получается при участии в реакции гидроксильной группы при C-6.

В названиях циклических форм наряду с названием моносахарида указывают размер цикла словами *пираноза* или *фураноза*. Если в циклизации у альдогексоз участвует гидроксильная группа при C-4, а у кетогексоз - при C-5, то получают полуацетали с пятичленным фуранозным циклом.

В циклической форме создается дополнительный центр хиральности - атом углерода, ранее входивший в состав карбонильной группы (у альдоз это C-1). Этот атом называют *аномерным*, а два соответствующих стереоизомера - *б-* и *в-аномерами*. Аномеры представляют собой частный случай эпимеров.

Различные конфигурации аномерного атома углерода возникают вследствие того, что альдегидная группа из-за поворота вокруг у-связи C-1-C-2 атакуется нуклеофильным атомом кислорода фактически с разных сторон. В результате образуются полуацетали с противоположными конфигурациями аномерного центра.

4.41 Гексозы, пентозы, биологическая роль

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

В живых организмах углеводы выполняют следующие функции:

1. Структурная и опорная функции. Углеводы участвуют в построении различных опорных структур. Так целлюлоза является основным структурным компонентом клеточных стенок растений, хитин выполняет аналогичную функцию у грибов, а также обеспечивает жёсткость экзоскелета членистоногих.

2. Защитная роль у растений. У некоторых растений есть защитные образования (шипы, колючки и др.), состоящие из клеточных стенок мёртвых клеток.

3. Пластическая функция. Углеводы входят в состав сложных молекул (например, пентозы (рибоза и дезоксирибоза) участвуют в построении АТФ, ДНК и РНК).

4. Энергетическая функция. Углеводы служат источником энергии: при окислении 1 грамма углеводов выделяются 4,1 ккал энергии и 0,4 г воды.

5. Запасающая функция. Углеводы выступают в качестве запасных питательных веществ: гликоген у животных, крахмал и инулин — у растений.

6. Осмотическая функция. Углеводы участвуют в регуляции осмотического давления в организме. Так, в крови содержится 100—110 мг/% глюкозы, от концентрации глюкозы зависит осмотическое давление крови.

7. Рецепторная функция. Олигосахариды входят в состав воспринимающей части многих клеточных рецепторов или молекул-лигандов.

4.42 Крахмал, целлюлоза: практическое использование

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

Полисахариды являются высокомолекулярными соединениями, содержащими сотни и тысячи остатков моносахаридов. Общим для строения полисахаридов является то, что остатки моносахаридов связываются за счет полуацетального гидроксильной группы одной молекулы и спиртовой гидроксильной группы другой и т.д. Каждый остаток моносахарида связан с соседними остатками гликозидными связями.

Полигликозиды могут содержать разветвленные и неразветвленные цепи. Остатки моносахаридов, входящие в состав молекулы, могут быть одинаковыми или разными. Наибольшее значение из высших полисахаридов имеют крахмал, гликоген (животный крахмал), клетчатка (или целлюлоза). Все эти три полисахарида состоят из молекул глюкозы, по-разному соединенных друг с другом. Состав всех трех соединений можно выразить общей формулой: $(C_6H_{10}O_5)_n$

Крахмал относится к полисахаридам. Молекулярная масса этого вещества точно не установлена, но известно, что очень велика (порядка 100000) и для разных образцов может быть различна. Поэтому формулу крахмала, как и других полисахаридов, изображают в виде $(C_6H_{10}O_5)_n$. Для каждого полисахарида n имеет различные значения.

Крахмал является основным углеводом пищи человека, он в больших количествах содержится в хлебе, крупах, картофеле, овощах. В значительных количествах крахмал перерабатывается на декстрины, патоку, глюкозу, которые используются в кондитерской промышленности. Крахмал используется как клеящее средство, применяется для отделки тканей, накрахмаливания белья. В медицине на основе крахмала готовят мази, присыпки и т.д.

Целлюлоза — еще более распространенный углевод, чем крахмал. Из него состоят в основном стенки растительных клеток. В древесине содержится до 60%, в вате и фильтровальной бумаге — до 90% целлюлозы.

Сырая глюкоза, полученная из древесины, может служить кормом для скота. Это только отдельные примеры применения целлюлозы. Целлюлоза в виде хлопка, льна или пеньки идет на изготовление тканей — хлопчатобумажных и льняных. Большие количества ее расходуются на производство бумаги. Дешевые сорта бумаги изготавливают из древесины хвойных пород, лучшие сорта — из льняной и хлопчатобумажной макулатуры. Подвергая целлюлозу химической переработке, получают несколько видов искусственного шелка, пластмассы, киноленту, бездымный порошок, лаки и многое другое.

4.43 Древесина: химическая переработка

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

Методами химической переработки древесины является сухая перегонка, гидролиз и канифольно-скипидарное производство. Для переработки используют дрова и деревянные отходы (опилки, сучки, пни и др.).

Сухая перегонка (пиролиз) древесины — это процесс разложения дерева при нагревании до 450–550 °C без доступа воздуха. При сухой переработке древесины образуется древесный уголь и летучие продукты, которые при охлаждении дают смолу — разведенную уксусную кислоту, метанол, ацетон ... и деготь — сложную смесь органических веществ.

Гидролиз древесины - это производственный процесс химической переработки древесины для осахаривания целлюлозы в результате ее обработки водой и минеральными кислотами в условиях повышенной температуры. Процесс расщепления целлюлозы, которая содержится в древесине, в результате которого образуется глюкоза, заключается в том, что опилки нагревают в автоклаве с 0,1 % водным раствором серной кислоты или действуют на древесину высококонцентрированной соляной кислотой (41 %).

Сырьем для канифольно-скипидарных производств является живица, которую добывают из сосны, или смола старых пеньков хвойных деревьев; они содержат до 30 % смолистых веществ (пеньковый осмол). Смолу из пенькового осмола добывают перегонкой, потом очищают и второй перегонкой разделяют на легкокипящий скипидар и канифоль.

4.44 Нуклеиновые кислоты

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

Нуклеиновые кислоты — фосфорсодержащие биополимеры живых организмов, обеспечивающие хранение и передачу наследственной информации. Они были открыты в 1869 г. швейцарским биохимиком Ф. Мишером в ядрах лейкоцитов, сперматозоидах лосося. Впоследствии нуклеиновые кислоты обнаружили во всех растительных и животных клетках, вирусах, бактериях и грибах.

В природе существует два вида нуклеиновых кислот — дезоксирибонуклеиновые (ДНК) и рибонуклеиновые (РНК). Различие в названиях объясняется тем, что молекула ДНК содержит пятиуглеродный сахар дезоксирибозу, а молекула РНК — рибозу. В настоящее время известно большое число разновидностей ДНК и РНК, отличающихся друг от друга по строению и значению в метаболизме.

ДНК находится преимущественно в хромосомах клеточного ядра (99% всей ДНК клетки), а также в митохондриях и хлоропластах. РНК входит в состав рибосом; молекулы РНК содержатся также в цитоплазме, матриксе пластид и митохондрий.

Нуклеотиды — структурные компоненты нуклеиновых кислот. Нуклеиновые кислоты представляют собой биополимеры, мономерами которых являются нуклеотиды.

Нуклеотиды — сложные вещества. В состав каждого нуклеотида входит азотистое основание, пятиуглеродный сахар (рибоза или дезоксирибоза) и остаток фосфорной кислоты.

Существует пять основных азотистых оснований: аденин, гуанин, урацил, тимин и цитозин. Первые два являются пуриновыми; их молекулы состоят из двух колец, первое содержит пять членов, второе — шесть. Следующие три являются пиримидинами и имеют одно пятичленное кольцо.

Вот как выглядит, например, формула тимидилового нуклеотида (тимидин):

Названия нуклеотидов происходят от названия соответствующих азотистых оснований; и те и другие обозначаются заглавными буквами: аденин — аденилат (А), гуанин — гуанилат (Г), цитозин — цитидилат (Ц), тимин — тимидилат (Т), урацил — уридилат (У).

Количество нуклеотидов в молекуле нуклеиновых кислот бывает разным — от 80 в молекулах транспортных РНК до нескольких сотен миллионов у ДНК.

4.45 Терпены

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

В растительном мире широко распространены вещества (углеводороды) открытой и изоциклической структуры, которые формально могут быть рассматриваемы как димеры (монотерпены), тримеры (сесквитерпены) или полимеры (политерпены) изопрена и их кислородные производные (терпеноиды). Существует много реакций, связывающих взаимопревращениями алифатические, моно- и бициклические терпены.

Алифатические и моноциклические терпены в значительном количестве присутствуют в эфирных маслах (анисовом, розовом, гвоздичном, тминном и др.). Эфирными маслами называют жидкие, ароматические, легко летучие смеси органических веществ, выра-

батываемых растениями. Они включают до 1000 компонентов. Эфирные масла хорошо растворимы в органических растворителях и нерастворимы в воде. На воздухе под действием света и кислорода они осмоляются, изменяют свой цвет и запах. В отличие от жирных (растительных) масел они легко испаряются и не оставляют на бумаге жирных пятен. В составе эфирных масел хвойных и цитрусовых растений в большом количестве присутствуют терпеновые углеводороды, в других – спирты и оксосоединения (терпеноиды). Эфирные масла широко применяются в парфюмерной, косметической, медицинской, мыловаренной и пищевой отраслях промышленности, а также являются сырьем для получения отдельных органических соединений сложного состава. В пищевой промышленности они используются в производстве конфет, напитков, а также в качестве ароматических приправ при выпечке хлеба и хлебобулочных изделий, приготовлении различных блюд. Среди эфирных масел особое значение имеет скипидар, применяемый в синтезе камфоры, терпингидрата, терпинеола, а также в качестве растворителя масляных красок и лаков. Скипидар, или терпентинное масло получают из смолы (живицы) хвойных деревьев путем отгонки с паром, при этом в остатке образуется канифоль. Скипидар – смесь разных монотерпенов $C_{10}H_{16}$, зависящая от пород хвойных деревьев. Приготовление душистых парфюмерных композиций является очень древним искусством и прибыльным делом.

Для получения эфирных масел используют следующие методы:

1. перегонка с водяным паром измельченных частей растений;
2. экстракция цветков и других частей растений петролейным эфиром или жирами (энфлераж);
3. прессование частей растений, например, корок фруктов цитрусовых.

4.46 Производные пиррола

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

Пиррол. Важнейший представитель пятичленных гетероциклов с одним гетероатомом. Он является родоначальником важных природных соединений, к которым принадлежат гем (компонент гемоглобина крови) и хлорофилл.

Пирролидин (тетрагидропиррол, тетраметиленимин) – бесцветная жидкость с резким аммиачным запахом, $T_{\text{кип.}} = 86,6^\circ\text{C}$. Он дымит на воздухе, хорошо растворим в воде и многих органических растворителях. Пирролидин является сильным основанием ($pK_a = 11,27$), поэтому легко образует соли с сильными минеральными и органическими кислотами. Это соединение обладает всеми химическими свойствами вторичных аминов. Пирролидин возбуждающе действует на ЦНС, при длительном воздействии снижает уровень гемоглобина в крови, усиливает диурез. $\text{ПДК}_{\text{возд}} 0,1 \text{ мг/м}^3$.

Кольцо пирролидина является структурным элементом многих биологически активных соединений, например никотина, алкалоидов группы тропана, алкалоида гигрина. В небольших количествах пирролидин содержится в листьях табака и опии.

Тетрапирролы представляют собой соединения, структурными элементами которых являются четыре пиррольных кольца. Многие из этих соединений содержат в молекуле особую группировку их четырех пиррольных ядер, соединенных между собой с помощью четырех метиновых ($=\text{CH}-$ связей (многоконтурная сопряженная π -) мостиков в 16-членное кольцо – ядро порфина. В молекуле порфина (и порфиринов) имеется непрерывное сопряжение π -система), при этом максимальное π -электронное взаимодействие охватывает 16-членный ($C_{12}N_4$) цикл, в котором порядок связей $\text{C}=\text{SiC}=\text{N}$ достигает 1,5, а в ряде случаев и превышает его. Таким образом, 16-членный макроцикл (порфина) является ароматическим с повышенной термической устойчивостью, способным к реакциям электрофильного замещения. Сам порфин, как таковой, в природе не встречается и получен лишь синтетически. Он представляет собой высокоплавкое кристаллическое вещество темно-красного цвета:

4.47 Алкалоиды

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

Алкалоиды - это природные азотсодержащие органические соединения основного характера, имеющие сложный состав и обладающие сильным специфическим действием. Большинство их относится к соединениям с гетероциклическим атомом азота в кольце, реже азот находится в боковой цепи. Синтезируются преимущественно растениями.

В переводе термин "алкалоид" (от араб. "alkali" - щелочь и греч. "eidos" - подобный) означает щелочноподобный. Подобно щелочам, алкалоиды образуют с кислотами соли.

Распространение.

В растительном мире распределены неравномерно. В низших растениях их мало. Встречаются в семействе плауновых (плаун-баранец). У злаков и осоковых растений встречаются редко. Наиболее богаты алкалоидами растения семейств маковых, пасленовых, лилейных, мареновых, сельдерейных, амариллисовых, бобовых, лютиковых. В растениях алкалоиды находятся в клеточном соке в растворенном виде. Содержание колеблется от тысячных долей процента до нескольких процентов, а в коре хинного дерева от 15 до 20%.

У некоторых растений алкалоиды содержатся во всех органах (красавка обыкновенная и кавказская), у большинства они преобладают в каком-либо одном органе. Часто у одного растения в разных органах имеется различное число алкалоидов, некоторые органы могут быть безалкалоидными, например) мак опийный во всех органах, кроме семян, содержит алкалоиды. Обычно в растении встречается несколько алкалоидов: в опиум, например, 26 алкалоидов, в корнях раувольфии - 35. Редко присутствует в растении один алкалоид.

4.48 Конформационный анализ

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ, раздел стереохимии, изучающий конформации молекул, их взаимопревращения и зависимость физических и химических свойств от конформационных характеристик. Конформации молекулы - различные пространств. формы молекулы, возникающие при изменении ориентации отдельных ее частей в результате внутр. вращения атомов или групп атомов вокруг простых связей, изгиба связей и др. Каждой определенной конформации соответствует определенная энергия. При рассмотрении поверхности потенц. энергии основного состояния молекулы как функции координат атомных ядер возможно существование одного, двух и более энергетич. минимумов. В этом случае имеются соответственно одна, две и более устойчивые конформации (в общем случае различающиеся по своей энергии), разделенные потенц. барьером (барьерами). Множество конформации, находящихся в окрестности энергетич. минимума с энергией ниже соответствующего потенц. барьера, представляет собой конформер. Обычно понятие конформера отождествляют с конформацией, имеющей миним. энергию. Явление существования различных конформеров называют конформационными изомерией.

4.49 Индигоидные красители

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

Индигоидные красители

В зависимости от природы циклических систем, из которых построены молекулы индигоидных красителей, они делятся на следующие группы.

1. Бис(индол)индигоиды, например 2,2'-бис(индол)индиго (490) и 2,3'-бис(индол)индиго (491).

2. Бис(бензотиофен)индигоиды, например 2,2'-бис(бензотиофен)индиго (492).

3. Индолбензотиофениндигоиды, например 2-индол-2'-бензотиофениндиго (493) и 2-бензотиофен-3'-индолиндиго (494).

4. Индоларен- и бензотиофенарениндигоиды, например 2-индол-2'-нафталининдиго (495) и 2-бензотиофен-2'-аценафтениндиго (496).

5. Прочие индигоидные красители, например 2,2'-бис(кумарон)индиго (497) и 2,2'-бис(бензоселенафен)индиго (498).

Индигоидные красители могут существовать в двух стереоизомерных формах — цис (490а) и транс (490б). Электронные спектры этих стереоизомеров отличаются положением $\lambda_{\text{макс}}$, причем более длинноволновый максимум поглощения имеет транс-форма. В обычном (невозбужденном) состоянии красители находятся в транс-форме, которая более устойчива.

При отсутствии в молекулах индигоидных красителей солеобразующих групп они нерастворимы в воде и обладают свойствами кубовых красителей, т. е. при восстановлении переходят в лейкосоединения, натриевые соли которых хорошо растворяются в воде и обладают сродством к целлюлозному волокну (растворы щелочных солей лейкосоединений называют «кубами», отсюда и название красителей). После крашения под действием диоксида углерода и кислорода воздуха соли лейкосоединений превращаются в нерастворимые красители, прочно закрепляющиеся на волокне.

Поскольку индигоидные красители нерастворимы в воде, а молекулы большинства из них невелики по размерам, то при введении в них заместителей, например $-\text{COOCH}_3$, облегчающих проникновение в глубь гидрофобных волокон с образованием твердых растворов, они могут использоваться в качестве дисперсных красителей.

Бис(индол)индигоиды

Молекулы бис(индол)индигоидов содержат гетероциклические пиррольные остатки, конденсированные с бензольными (индол), нафталиновыми и др. В этой группе индигоидов практическое значение имеют симметричные красители, а именно 2,2'-бис(индол)индигоиды.

Важнейшим представителем бис(индол)индигоидов является синий краситель Индиго (490) — родоначальник всего класса индигоидных красителей. До установления его строения Индиго добывали из листьев индигоносных растений (индигофера, красильная вайда).

В листьях этих растений содержится глюкозид индоксила — индикан (499). При ферментативном гидролизе он распадается на глюкозу и индоксил (500), который при окислении кислородом воздуха легко превращается в Индиго (490).

Синтетическим путем Индиго впервые был получен в 1883 г. А.Байером, установившим строение этого красителя. Промышленное производство синтетического Индиго началось в 1897 г.

4.50 Стабилизация полимеров

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ (от лат. *stabilis*-устойчивый), совокупность методов, применяемых для сохранения комплекса св-в полимеров и полимерных материалов в условиях их переработки, хранения и эксплуатации. Часто стабилизацию называют ингибированием. Осн. способ С. п.-введение стабилизаторов-спец. в-в, к-рые снижают скорости хим. процессов, приводящих к старению полимеров. Применение стабилизаторов замедляет старение полимеров в неск., а иногда в сотни и тысячи раз.

В зависимости от природы агрессивных агентов (O_2 , O_3 и др.) или физ.-хим. факторов (свет, ионизирующее излучение и т. п.), обуславливающих старение полимеров и полимерных материалов, стабилизаторы называют антиоксидантами, антиозонантами, светостабилизаторами, антирадами и т. д.

По механизму С. п. можно выделить цепную (см. Цепные реакции) и нецепную стабилизацию. Первая связана с дезактивацией активных центров цепного процесса (цепное ингибирование), вторая-с дезактивацией в-в, участвующих в любых р-циях в полимере, приводящих к его старению (нецепное ингибирование).

К цепной относится С. п. при их термоокислит. деструкции при т-рах, не превышающих 250-300 °С. В этих случаях стабилизаторы (ингибиторы) InH обрывают цепи

окисления, взаимодействуя с радикалами RO^X_2 и R^X и образуя малоактивные радикалы In^X , напр.: $\text{RO}^\text{X}_2 + \text{InH} : : \text{ROOH} + \text{In}^\text{X}$. Однако при повыш. т-рах радикалы In^X становятся более активными и могут участвовать в процессах, приводящих к инициированию деструкции. Кроме того, в этих условиях возможен интенсивный распад гидропероксидов ROOH с образованием активных радикалов (вырожденное разветвление) и ускорение др. нежелат. элементарных стадий окисления.

При термоокислит. старении твердых полимеров лимитирующей стадией процесса иногда становится микродиффузия молекул InH , что может привести к заметному снижению эффективности С. п. Поэтому часто бывает нецелесообразно применять высокомолекулярные стабилизаторы, к-рые мало подвижны и с трудом равномерно смешиваются с полимером.

Ингибиторами термоокислит. деструкции являются фенолы, нафтолы, аминифенолы и др. соед. с подвижным атомом водорода, причем эффективность этих в-в существенно зависит от их хим. строения, в частности от наличия заместителей в ароматич. ядре. Примеры высокоактивных ингибиторов-пространственно-затрудненные фенолы типа 2,6-дитрет-бутил-4-метилфенола (ионол) и ароматич. амины типа N-фенил-2-нафтиламина (неозон-Д). Эти стабилизаторы наиб. эффективны для полиолефинов.

4.51 Эпоксидные полимеры

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

Эпоксидными полимерами называются вещества, которые образуются при совмещении органических соединений, содержащих эпоксидные группы, с веществами, у которых имеется подвижный атом водорода (фенолы, амины, спирты). Получить эпоксидные полимеры можно из диоксидифенилпропана и эпихлоргидрина.

Благодаря своим ценным свойствам эпоксидные полимеры нашли обширное применение в разных отраслях промышленности. Они очень прочны и достаточно легки, их удельный вес равен $1,14 \div 1,25 \text{ г/см}^3$, при затвердевании имеют малую усадку, не более 1%, а по отношению к металлу и другим материалам обладают высокой адгезией. Кроме этого, эпоксидные полимеры обладают высокой устойчивостью к воздействию на них химических реагентов (фосфорная кислота, соляная кислота, хлор и др.), а также отлично сочетаются с поливинилбутералем, фенолоальдегидными, карбамидными и другими полимерами.

Все эпоксидные группы имеют большую реакционную способность. Как правило, эпоксидные полимеры выглядят в виде жидкости, отличаясь только по вязкости, которая при длительном хранении практически не изменяется. Все жидкие полимеры с небольшим молекулярным весом и макромолекулами, имеющими линейную структуру, хорошо растворяются в ацетоне или в спирте.

При введении в полимер отвердителя получается высокомолекулярное соединение, образующее сетчатую (трехмерную) структуру. Качество затвердевшего эпоксидного полимера, необходимая температура и время отверждения зависят от выбора отвердителя, а также его количества.

4.52 Поликарбонаты

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

Поликарбонаты — группа термопластов, сложные полиэфиры угольной кислоты и двухатомных спиртов общей формулы $(-\text{O}-\text{R}-\text{O}-\text{CO}-)_n$. Наибольшее промышленное значение имеют ароматические поликарбонаты, в первую очередь, поликарбонат на основе Бисфенола А, благодаря доступности бисфенола А, синтезируемого конденсацией фенола и ацетона.

Благодаря сочетанию высоких механических и оптических качеств монолитный пластик также применяется в качестве материала при изготовлении линз, компакт-дисков и светотехнических изделий; листовой ячеистый пластик («сотовый поликарбонат») применяется в качестве светопрозрачного материала в строительстве. Также материал использу-

ется там, где требуется повышенная теплоустойчивость. Это могут быть компьютеры, очки, светильники, фонари и т. д.

Благодаря высокой прочности и ударной вязкости ($250\text{—}500\text{ кДж/м}^2$) применяются в качестве конструкционных материалов в различных отраслях промышленности, используются при изготовлении защитных шлемов для экстремальных дисциплин вело- и мотоспорта. При этом для улучшения механических свойств применяются и наполненные стекловолокном композиции.

4.53 Полисульфидные каучуки

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

Полисульфидные каучуки (тиоколы) получают при взаимодействии симметричных дигалогидпроизводных углеводородов с многосернистыми соединениями щелочных металлов.

Полисульфидные каучуки (тиоколы) получают поликонденсацией дихлорпроизводных углеводородов и полисульфидов натрия и калия при $60 - 70\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Полисульфидные каучуки отличаются высокой маслостойкостью, стойкостью к действию различных растворителей и высокой газонепроницаемостью. Недостатком некоторых из них является неприятный запах.

Полисульфидные каучуки, известные также под названием тиоколы, являются продуктами поликонденсации дигалогидпроизводных углеводородов, например дихлоргидрина глицерина, и полисульфидов щелочных металлов (например, Na). В процессе образования полимера побочно образуется хлористый натрий.

Полисульфидные каучуки выпускаются в сухом и жидком виде, причем жидкие тиоколы используются для изготовления герметизирующих паст. Полисульфидные каучуки отличаются очень высокой масло- и бензостойкостью, стойкостью к другим органическим растворителям (см. рис. 141), и заметно превосходят в этом отношении хлоропреновые и даже нитрильные каучуки. Однако их механические свойства (предел прочности при растяжении, износостойкость) и, главное, теплостойкость намного ниже, чем других каучуков.

Полисульфидные каучуки применяются для изготовления резиновых изделий, обладающих наибольшей стойкостью к действию нефтяных топлив, разрушающих резины на основе каучуков общего назначения.

4.54 Неионогенные и амфолитные вещества

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) — химические соединения, которые, концентрируясь на поверхности раздела фаз, вызывают снижение поверхностного натяжения.

Благодаря моющим, смачивающим, эмульгирующим, диспергирующим и другим ценным свойствам ПАВ находят широкое применение в производстве моющих и чистящих средств, косметических и фармацевтических препаратов. Латексов. Каучука. Полимеров. Химических средств защиты растений, текстиля, кожи и бумаги, строительных материалов, ингибиторов коррозии, при добыче, транспортировке и переработке нефти и др. Большая часть ПАВ (по оценке 55-60 %) применяется для производства синтетических моющих средств (СМС).

Применяющиеся в настоящее время синтетические поверхностно-активные вещества (ПАВ) делятся на 4 класса:

- анионные ПАВ — соединения, которые в водных растворах диссоциируют с образованием анионов, обуславливающих поверхностную активность. Среди них наибольшее значение имеют линейный алкилбензосульфат, сульфаты и сульфозэфиры жирных кислот;
- амфотерные (амфолитные) ПАВ — соединения, которые в водных растворах ионизируются и ведут себя в зависимости от условий (главным образом от pH — среды), т. е. в

кислом растворе проявляют свойства катионных ПАВ, а в щелочном растворе – анионных ПАВ. Среди основных амфотерных ПАВ следует отметить алкилбетаины, алкиламинокарбоновые кислоты, производные алкил имидазолинов, алкиламиноалкансульфонаты.

Из группы амфотерных ПАВ наиболее часто используют производные бетаина (например, кокаминопропил бетаин). В сочетании с анионными ПАВ они улучшают пенообразующую способность и повышают безвредность рецептур, а при соединении с катионными полимерами усиливают положительное воздействие силиконов и полимеров на волосы и кожу. Эти производные получают из природного сырья, поэтому они являются достаточно дорогостоящими компонентами.

- неионогенные ПАВ – соединения, которые растворяются в воде, не ионизируясь. Растворимость неионогенных ПАВ в воде обуславливается наличием в них функциональных групп. Как правило, они образуют нитраты в водном растворе вследствие возникновения водородных связей между молекулами воды и атомами кислорода полиэтиленгликолевой части молекулы ПАВ. К ним относятся: полигликолевые эфиры жирных спиртов и кислот, полигликолевые эфиры амидов жирных кислот, ацилированные или алкилированные поли гликолевые эфиры алкиламидов.

Неионные ПАВ, получаемые оксиэтилированием высших жирных спиртов или алкилфенолов

Наиболее часто используемые неионные ПАВ — это оксиэтилаты жирных спиртов, которые могут основываться как на линейном, так и разветвленном спирте. Если этоксилаты на базе длинноцепочечных спиртов (C12-C15) благодаря лучшей моющей способности больше используются в рецептурах СМС для прачечных, то для чистки твердых поверхностей предпочтительней использовать этоксилаты на базе короткоцепочных спиртов (C9-C11). Эти этоксилаты отличаются лучшей смачивающей способностью и краевым углом смачивания по отношению к твердым поверхностям. В целом неионные ПАВ благодаря вариативности их основы и степени оксиэтилирования или пропоксилирования можно идеальным образом подогнать под конкретную задачу. Они, как правило превосходят анионные ПАВ как по чистящему, так и обезжиривающему действию и в зависимости от профиля использования эмульгируют больше или меньше масла и жиры.

- катионные ПАВ – соединения, которые в водном растворе диссоциируют с образованием катионов, определяющих поверхностную активность. Среди катионных ПАВ наибольшее значение имеют четвертичные аммониевые соединения, имидазаины, жирные амины.

4.55 Деструктивные реакции полимеров

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

При эксплуатации или хранении полимеры стареют, что проявляется в неблагоприятном изменении комплекса их свойств. Старение полимеров может быть следствием как физических процессов, например, самопроизвольной кристаллизации или «выпотевания» пластификатора, так и химических, из которых наибольшее значение имеют структурирование и деструкция полимера.

Деструкция полимера может протекать в результате разрыва или распада (деполимеризации) основной цепи, отщепления или разрушения заместителей (боковых групп макромолекул).

Различают физическую и химическую деструкцию. Физическая деструкция протекает под действием теплоты, света, излучений высокой энергии, при механическом воздействии и, соответственно, называется термической, фотохимической, радиационной, механохимической деструкцией.

Химическая деструкция полимеров вызывается действием химических агентов - кислот, щелочей, воды, кислорода и др. При старении полимеров в реальных условиях деструкция обычно вызывается действием нескольких факторов, что, как правило, приводит к увеличению скорости этого процесса. Поскольку переработка, а часто и эксплуатация по-

лимеров связаны с воздействием высоких температур, а при этом полимеры обычно находятся в контакте с воздухом, наибольшее значение имеют термическая и термоокислительная деструкция полимеров.

Термическая деструкция полимера протекает при высоких температурах в инертной атмосфере или в вакууме. Иногда этот процесс называют пиролизом. Из табл. 7.1 следует, что термический распад наименее стойких полимеров - поливинилхлорида и полиметилметакрилата - начинается при 150 и 220°C, а наиболее стойких - полидиметилсилоксана, политетрафторэтилена и полиимида - при 300, 400 и 450°C, соответственно.

Деструкция по радикальному механизму. В большинстве случаев термический распад полимеров протекает как цепной радикальный процесс со стадиями инициирования, роста, передачи и обрыва цепи. Инициирование термического распада осуществляется за счет разрыва химических связей двух типов - слабых, например аллильных или пероксидных, и повторяющихся связей основной цепи. В соответствии с этим термический распад большинства полимеров протекает в две стадии - при разных температурах и с существенно различными энергиями активации

5. МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПОДГОТОВКЕ К ЗАНЯТИЯМ

5.1 Лабораторная работа 1-2 (ЛР-1-2). Основные классы неорганических соединений: оксиды, основания, кислоты

Приступая к решению задач по неорганической химии, необходимо, прежде всего, обратить внимание на связь и взаимные превращения между различными классами соединений. Поэтому так важна классификация химических соединений, под которой понимают объединение разнообразных соединений в определенные классы, обладающие сходными свойствами (оксиды, соли и т.д.). Классификация естественным образом связана с проблемой номенклатуры, т.е. системой названий веществ. Химические свойства веществ проявляются в разнообразных химических реакциях, которые также классифицируются по различным признакам. Нужно уметь распознавать основные типы химических реакций: соединения, разложения, замещения, обратимые, необратимые, окислительно-восстановительные и т.д. Как номенклатура, так и классификация соединений (а также химических реакций) складывался на протяжении столетий, поэтому они не всегда являются логическими и требуют вдумчивого осмысливания.

Важнейшим правилом любой номенклатуры является требование однозначного смысла названия вещества. Например, оксид цинка - однозначное название, поскольку цинк образует только один оксид ZnO . Однако, например, оксид азота – неоднозначное название, поскольку азот образует несколько оксидов: N_2O , NO , NO_2 и др. Поэтому по системе химической номенклатуры, разработанной Международным союзом теоретической и прикладной химии (ИЮПАК), N_2O называют оксидом азота (I), NO – оксидом азота (II), NO_2 – оксидом азота (IV).

5.2 Лабораторная работа 3 (ЛР-3) Получение и изучение химических свойств солей

При подготовке к занятию необходимо обратить внимание на следующие моменты.

Соли принято делить на три группы: средние, кислые и основные. В средних солях все атомы водорода соответствующей кислоты замещены на металла, в кислых солях они замещены только частично, в основных солях группы OH соответствующего основания частично замещены на кислотные остатки.

Существуют также некоторые другие типы солей, например: двойные соли, в которых содержатся два разных катиона и один анион: $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ (доломит), $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$ (сильвинит), $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ (алюмокалиевые квасцы); смешанные соли, в которых содержится один катион и два разных аниона: CaOCl_2 (или $\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl}$); комплексные соли, в состав которых входит комплексный ион, состоящий из центрального атома, связанного с несколькими лигандами: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (желтая кровяная соль), $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (красная кровяная соль), $[\text{NaAl}(\text{OH})_4]$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$; гидратные соли, в которых содержатся молекулы кристаллизационной воды: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (медный купорос), $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (глауберова соль).

5.3 Семинар 1 (С-1) Стехиометрические законы

При подготовке к занятию необходимо обратить внимание на следующие моменты.

Одно из первых определений химии как науки дал великий русский ученый М.В.Ломоносов: «Химическая наука рассматривает свойства и изменения тел...состав тел...объясняет причину того, что с веществами при химических превращениях происходит».

Свое оригинальное и очень точное определение химии дал другой великий русский химик Д.И.Менделеев в знаменитой книге «Основы химии». По Менделееву, *химия – это учение об элементах и их соединениях*.

Химия относится к естественным наукам, которые изучают окружающий нас мир. Она тесно связана с другими естественными науками: физикой, биологией, геологией. Многие разделы науки возникли на стыке этих наук: физическая химия, геохимия, биохимия и др.

В современной химии выделилось много самостоятельных разделов, наиболее важные из которых, кроме отмеченных выше, неорганическая химия, органическая химия, химия полимеров, аналитическая химия, электрохимия, коллоидная химия и другие.

Во все времена химия служит человеку в его практической деятельности. Еще в древности возникли ремесла, в основе которых лежали химические процессы: получение металлов, стекла, керамики, красителей.

Большую роль играет химия в современной промышленности. Химическая и нефтехимическая промышленность являются важнейшими отраслями, без которых невозможно функционирование экономики.

Развитие многих отраслей промышленности связано с химией: металлургия, машиностроение, транспорт, электроника, легкая, пищевая промышленность – вот неполный список отраслей экономики, широко использующих химические продукты и процессы.

Исключительно большое значение химия имеет в сельском хозяйстве, которое использует минеральные удобрения, средства защиты растений от вредителей, регуляторы роста растений, химические добавки и консерванты к кормам для животных и другие продукты. Использование химических методов в сельском хозяйстве привело к возникновению смежных наук, например, агрохимии и биотехнологии, достижения которых в настоящее время широко применяются в производстве сельскохозяйственной продукции.

Основой химии являются стехиометрические законы, газовые законы, с помощью которых можно проводить расчеты.

Для решения задач, связанных с расчетами по законам атомно-молекулярного учения и газовым законам, важно уяснить, что в химии применяется мера количества вещества, называемая «моль». Моль входит в международную систему единиц СИ.

Моль – это количество вещества, содержащее число Авогадро N

($6,02 \cdot 10^{23}$) структурных единиц (молекул, атомов, ионов, электронов). Один моль атомов содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ атомов, один моль эквивалентов – $6,02 \cdot 10^{23}$ эквивалентов и т.д. Таким образом, число частиц в одном моле одно и то же, оно не зависит от вида частиц.

Масса моля различных частиц (молекул различных веществ, ионов, эквивалентов) различна, т.к. она определяется умножением массы одной частицы на число Авогадро (N) частиц, содержащихся в одном моле.

Согласно закону Авогадро, *в равных объемах любых газов, взятых при одной и той же температуре и одинаковом давлении, содержится одинаковое число молекул*.

Иными словами, одно и то же число молекул любого газа занимает при одинаковых условиях один и тот же объем. Вместе с тем 1 моль любого газа содержит одинаковое число молекул. Следовательно, при одинаковых условиях 1 моль любого газа занимает один и тот же объем. Этот объем называется мольным объемом газа и при нормальных условиях (0°C, давлении 101,325 кПа) равен 22,4 л.

При рассмотрении данной темы необходимо обратить внимание на способы определения молекулярных масс веществ в газообразном состоянии. Для этого следует уяснить, что при определении молекулярной массы вещества обычно находят численно равную ей мольную массу вещества в г/моль. Наиболее распространенными способами определения молекулярных масс газообразных веществ являются:

- определение по плотности газа;
- по мольному объему;

– по уравнению Клайперона – Менделеева.

При решении некоторых задач, содержащих сведения об объемах газообразных участников реакции, целесообразно пользоваться значением эквивалентного объема.

Эквивалентным объемом называется объем, занимаемый при данных условиях одним эквивалентом вещества.

Эквивалентом вещества называется такое его количество, которое соединяется с одним молем атомов водорода или замещает то же количество атомов водорода в химических реакциях.

Значение эквивалентного объема вещества, находящегося в газообразном состоянии, можно найти, зная, что в мольном объеме любого газа, состоящего из одноатомных молекул, содержится 1 моль атомов, состоящего из двухатомных молекул – 2 моль атомов и т.д.

5.4 Лабораторная работа 4 (ЛР-4) Строение атома и периодический закон

При подготовке к занятию необходимо обратить внимание на следующие моменты:

При решении вопросов, связанных с электронной структурой атомов, следует исходить из того, что любое устойчивое состояние электрона в атоме характеризуется определенными значениями квантовых чисел n , l , m и s . Состояние электрона в атоме, отвечающее определенным значениям квантовых чисел n , l и m , называется атомной электронной орбиталью.

Каждая атомная орбиталь (АО) характеризуется определенным распределением в пространстве волновой функции ψ , квадрат которой определяет вероятность обнаружения электрона в соответствующей области пространства. Атомные орбитали, которым отвечают значения l , равные 0, 1, 2 и 3, называются соответственно s -, p -, d - и f -орбиталями. Структуру атомов элементов можно отобразить написанием электронной формулы.

Изучая эту тему необходимо научиться записывать электронные формулы элементов и по положению в периодической системе суметь предсказать свойства элемента и основных его соединений. Электронная формула является графическим или аналитическим изображением размещения электронов атома по уровням и подуровням.

Для написания электронных формул удобно пользоваться следующими правилами и порядком действий:

- 1) определяем общее количество электронов элемента (оно равно его порядковому номеру в периодической системе);
- 2) определяем число электронных уровней, (оно соответствует номеру периода, в котором расположен элемент);
- 3) определяем количество электронов внешнего слоя;
- 4) размещаем электроны по отдельным уровням (максимальное количество электронов на 1, 2, 3, 4 уровнях равно соответственно 2, 8, 18, 32);
- 5) обозначаем номер уровня большой цифрой (1, 2 и т.д.), подуровни буквами (s , p , d , f), а число электронов в данном уровне надстрочным индексом (в виде показателя степени). Записываем электронную формулу, учитывая, что максимальное количество электронов подуровня одинаково на всех уровнях: так, s - подуровень может содержать не более 2-х электронов, p - не более 6, d - не более 10 электронов, f - не более 14.

При графическом изображении орбиталь принято изображать в виде клеточки, электрон – стрелкой, направление которой связано со знаком спинового квантового числа.

При составлении электронной формулы атома элемента необходимо руководствоваться принципом Паули, правилами Клечковского, правилом Хунда.

Согласно принципу Паули, в атоме не может быть двух электронов, характеризующихся одинаковым набором квантовых чисел. Из этого следует, что каждая атомная орбиталь может быть занята не более чем двумя электронами, причем их спиновые квантовые числа должны быть различными.

Устойчивому состоянию многоэлектронного атома отвечает такое распределение электронов по АО, при котором энергия атома минимальна. Поэтому АО заполняются в порядке последовательного возрастания их энергий (при этом не должен нарушаться принцип Паули!). Порядок заполнения электронами АО определяется правилами Клечковского, которые учитывают зависимость энергии орбитали от значений как главного (n), так и орбитального (l) квантовых чисел. Согласно этим правилам, АО заполняются электронами в порядке последовательного увеличения суммы $n + l$ (1-е правило Клечковского), а при одинаковых значениях этой суммы – в порядке последовательного возрастания главного квантового числа (2-е правило Клечковского).

Размещение электронов по АО в пределах одного энергетического подуровня определяется правилом Хунда, согласно которому минимальной энергии атома соответствует такое распределение электронов по АО данного подуровня, при котором абсолютное значение суммарного спина атома максимально; при любом другом размещении электронов атом будет находиться в возбужденном состоянии, т.е. будет характеризоваться более высокой энергией.

Некоторые элементы неустойчивы: их ядра распадаются самопроизвольно. Такие частицы называют радиоактивными. В процессе распада таких ядер испускаются α - или β -частицы, иногда сопровождающиеся γ -излучением. Такой радиоактивный распад происходит естественно и не вызывается какими-либо внешними причинами. В последствии выяснилось, что радиоактивные превращения бывают не только естественные, но могут быть вызваны искусственно, например путем «бомбардировки» атомов протонами, нейтронами или α - частицами.

Необходимо помнить, что в ядерных реакциях соблюдается закон сохранения массы и заряда: сумма масс и сумма зарядов левой части уравнения должны быть равны соответственно сумме масс и зарядов правой части уравнения.

5.5 Лабораторная работа 5 (ЛР-5) Химическая связь

При подготовки к занятию необходимо обратить внимание на следующие моменты:

Физические и химические свойства веществ всегда связаны с характером взаимодействия атомов в молекулах этих веществ, а также с межмолекулярным взаимодействием. Проблема химической связи, таким образом, является центральной проблемой химии. Химическая связь обусловлена взаимодействием атомов, возникающим при перекрывании электронных облаков, которое сопровождается уменьшением энергии вновь образующейся системы – молекулы.

Наиболее простое объяснение образования химической связи связано с рассмотрением электростатического взаимодействия частиц. Полезно проследить особенности такого взаимодействия в выделенных трех типах связей – ионной, ковалентной, металлической.

Необходимо разграничить некоторые понятия, связанные с различными типами связей.

Валентность – способность атома к образованию химических связей. Количественно валентность характеризуется числом химических связей, которое образует данный атом.

Остановимся на понятиях, которые можно считать частью общего понятия «валентность».

Ковалентность – количество химических связей, возникающих за счет обобщенных электронных пар.

Электровалентность – характеризует образование ионных связей. Электровалентность элемента численно равна заряду его иона для вещества с ионным типом связи.

Степень окисления – условный электрический заряд атома в молекуле, вычисленный в предположении, что все связи, кроме связей между атомами одного и того же элемента, являются ионами.

Координационное число – число атомов, ионов или молекул находящихся в непосредственной близости от данного атома в комплексных соединениях или кристаллах.

Обратите также внимание на такие характеристики связи как длина связи, энергия связи, распределение и пространственная направленность электронного облака, образующего связь, углы между связями.

Для квантово-механического описания ковалентной связи и строения молекул могут быть применены два подхода: метод валентных связей и метод молекулярных орбиталей.

В основе метода валентных связей (МВС) лежат следующие положения:

1. Ковалентная химическая связь образуется двумя электронами, обладающими противоположно направленными спинами и принадлежащих двум атомам, между которыми осуществляется связь.

Такая общая электронная пара может образоваться как в результате спаривания двух неспаренных электронов, принадлежащих разным атомам (обычный механизм образования связи), так и за счет пары электронов одного атома – донора – и вакантной орбитали второго атома - акцептора (донорно-акцепторный механизм образования связи).

2. Ковалентная связь тем прочнее, чем в большей степени перекрываются взаимодействующие электронные облака. Поэтому ковалентная связь образуется в таком направлении, при котором это перекрывание максимально.

Метод молекулярных орбиталей (ММО) исходит из предположения, что состояние электронов в молекуле может быть описано как совокупность молекулярных электронных орбиталей (молекулярных электронных облаков), причем каждой молекулярной орбитали (МО) соответствует определенный набор молекулярных квантовых чисел. Как и любой другой многоэлектронной системе, в молекуле сохраняет свою справедливость принцип Паули, так что на каждой МО могут находиться не более двух электронов, которые должны обладать противоположно направленными спинами. Действует также правило Хунда, согласно которому минимальной энергии соответствует такое распределение электронов по энергетически равноценным орбиталям, при котором абсолютное значение суммарного спина молекулы максимальна. Если на МО имеются неспаренные электроны, молекула парамагнитна; если все электроны спарены - диамагнитна.

В частном случае молекулярное электронное облако может быть сосредоточено вблизи одного из атомных ядер, входящих в состав молекулы: такой атомный электрон практически принадлежит одному атому и не принимает участия в образовании связи. Подобные МО называют несвязывающими, по энергии они соответствуют АО изолированных атомов.

Если преобладающая часть электронного облака принадлежит двум или нескольким ядрам, это отвечает образованию двух- или многоцентровых связей соответственно. В подобных случаях молекулярная волновая функция может быть представлена в виде линейной комбинации атомных волновых функций взаимодействующих электронов (метод линейной комбинации атомных орбиталей – МО ЛКАО).

Если комбинируются две АО (например, 1s- АО двух атомов водорода), то образуются две МО, отличные по энергии от исходных АО; одна из них соответствует более низкой энергии электронов (связывающая МО), а вторая – более высокой энергии электронов (разрыхляющая МО) по сравнению с их энергией на АО.

В общем случае из n исходных АО образуется n МО. Химическая связь между атомами реализуется в том случае, когда число электронов на связывающих МО превышает число электронов на разрыхляющих МО. Под кратностью (порядком) связи в методе МО понимают полуразность числа связывающих и числа разрыхляющих электронов. Ординарная связь соответствует двум связывающим электронам, некомпенсированным разрыхляющими электронами.

Чем выше кратность связи, тем меньше длина связи и больше энергия разрыва связи.

5.6. Лабораторная работа 6-7 (ЛР-6-7) Химическая термодинамика

При подготовке к занятию необходимо обратить внимание на следующие моменты:

К важнейшим величинам, характеризующим химические системы, относятся внутренняя энергия, энтальпия, энтропия и энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал). Все эти величины представляют собой функции состояния, т.е. зависят только от состояния системы, но не от способа, которым это состояние достигнуто.

В процессе прохождения химической реакции происходит разрыв связей в исходных соединениях и образование новых связей в конечных продуктах реакции. При этом наблюдается выделение или поглощение энергии (световой, тепловой и т.д.) в зависимости от соотношения энергий разрыва и образования соответствующих связей.

Реакции, сопровождающиеся поглощением энергии, называются эндотермическими, а реакции, при которых наблюдается выделение энергии, называются экзотермическими.

Количество теплоты, выделяемое или поглощаемое в процессе реакции, – это тепловой эффект данной реакции.

Условились считать положительным тепловым эффект эндотермических процессов.

Поскольку тепловой эффект реакции зависит как от агрегатного состояния веществ, так и от условий проведения реакции – температуры и давления, его относят к условно выбранным так называемым стандартным условиям и к одному молю вещества (обычно целевого продукта реакции). Стандартными считаются следующие условия: температура 298 К (25°C) и давление 101325 Па. Тепловой эффект, отнесенный к стандартным условиям, называют стандартным тепловым эффектом (стандартной энтальпией реакции) и обозначают ΔH . Тепловой эффект реакции выражается в джоулях.

IUPAC разрешено пользоваться в химии и внесистемными единицами энергии. Так, в химических исследованиях пользуются электронвольт: $1 \text{ эВ} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$.

В термодинамике основополагающими являются: законы термодинамики, закон Гесса, следствия из закона Гесса, применение которых упрощает многие термохимические расчеты.

5.7. Лабораторная работа 8 (ЛР-8) Химическая кинетика. Катализ

При подготовке к занятию необходимо обратить внимание на следующие моменты:

Кинетика – учение о скорости различных процессов, в том числе химических реакций. Критерием принципиальной осуществимости реакций является неравенство $\Delta G_{p,r} < 0$. Но это неравенство не является еще полной гарантией фактического течения процесса, т.к. скорость химических реакций зависит от многих факторов, основные из которых – концентрация (давление) реагентов, температура и действие катализаторов. Эти же факторы определяют и достижение равновесия в реагирующей системе.

В химической кинетике принято использовать молярные концентрации реагирующих веществ, то есть выражать их количеством молей в 1 литре системы.

Обратите особое внимание на закон действующих масс, который указывает на зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ. На основе закона действия масс рассматривается и состояние равновесия в обратимых реакциях. В этом состоянии скорость прямой реакции равна скорости обратного процесса.

Именно поэтому количества конечных продуктов, образующихся в ходе прямой реакции, равны их количествам, превращающимся в исходные вещества, и концентрации всех реагирующих веществ остаются неизменными.

Описываемая законом действующих масс зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ справедлива лишь для реакций, проходящих в гомогенной (однородной) – газовой или жидкой – фазе, и не распространяется на гетерогенную (неоднородную) систему, для которой существенно влияние поверхности соприкосновения реагирующих веществ. Скорость гетерогенной реакции прямо пропорциональна площади поверхности соприкосновения реагирующих веществ.

Большое влияние на скорость химических реакций оказывает температура.

Вант-Гофф сформулировал приближенное правило, согласно которому с повышением температуры на каждые 10°C скорость гомогенной реакции увеличивается примерно в 2 – 4 раза.

С повышением температуры число столкновений в единицу времени увеличивается, но не так сильно, как скорость реакции (~на 1 – 2 %). Оказывается, что во взаимодействие вступают только те молекулы, энергия которых превышает некоторую определенную для данной реакции величину – так называемую энергию активации $E_{\text{акт}}$.

Зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной абсолютной температуры выражается уравнением Аррениуса:

$$\lg K = A / T + B,$$

где A и B – характерные для данной реакции константы,

причем $A = -E_{\text{акт}} / R$.

В ряде случаев скорость химической реакции может быть значительно изменена в результате введения катализатора.

Катализатор – это вещество, сильно изменяющее скорость химической реакции, но в результате реакции остающееся химически неизменным.

Различают гомогенный и гетерогенный катализ. В первом случае катализатор и реагирующие вещества находятся в одинаковом агрегатном состоянии (образуют одну фазу), во втором – в разных агрегатных состояниях (фазах).

Особое внимание необходимо обратить на биологические катализаторы – ферменты. Для осуществления многочисленных процессов растения и большая часть микроорганизмов, получающих из окружающей среды ограниченный набор исходных соединений, должны располагать этими системами.

Процесс почвообразования осуществляется также с участием ферментов почвы (инвертаза, фосфотаза, уреазы, дегидрогеназы и т.д.).

В настоящее время число различных известных реакций, катализируемых ферментами, составляет около двух тысяч и их число непрерывно возрастает. Для того чтобы ориентироваться в этом множестве биохимических превращений, нужна некоторая систематика. Она создана Международным союзом по биохимии и рекомендована к повсеместному использованию. Согласно этой классификации все ферменты делятся на шесть классов.

Каждый класс – на подклассы, а каждый подкласс – на подподклассы. Все они имеют свои номера.

Большинство химических реакций не протекает до конца. Реакции, которые могут одновременно протекать в двух взаимно противоположных направлениях, называются обратимыми.

Состояние системы, когда в ней протекают два противоположно направленных химических процесса с одинаковой скоростью, называется состоянием химического равновесия.

Важнейшей характеристикой состояния равновесия является константа равновесия. Константа равновесия определяет соотношение концентраций исходных и конечных продуктов в равновесной смеси. Кроме того, она показывает, во сколько раз скорость прямой реакции больше скорости обратной при данной температуре и концентрациях, равных 1 (т. е. не соответствующих равновесию).

Состояние химического равновесия зависит от целого ряда факторов, основные из которых – температура, давление и концентрация компонентов. Изменение хотя бы одного из этих факторов приводит к смещению равновесия.

Влияние различных факторов на состояние химического равновесия качественно описывается принципом смещения равновесия Ле Шателье, который был сформулирован в 1884 г. Согласно этому принципу при всяком внешнем воздействии на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, в ней протекают процессы, приводящие к уменьшению этого воздействия.

Принцип смещения равновесия применим только к системам, находящимся в состоянии истинного химического равновесия. Поэтому в конденсированных системах, процессы в которых часто заторможены, применение этого принципа ограничено.

5.8 Лабораторная работа 9 (ЛР-9) Химическое равновесие. Обратимые и необратимые реакции

При подготовке к занятию необходимо обратить внимание на следующие моменты:

-Равновесие в системе $\text{H}_2(\text{г}) + \text{I}_2(\text{г}) = 2\text{HI}(\text{г})$, установилось при следующих концентрациях: $[\text{H}_2] = 0,025$ моль/л, $[\text{I}_2] = 0,005$ моль/л, $[\text{HI}] = 0,09$ моль/л. Определите константу равновесия реакции и исходные концентрации йода и водорода.

-Для реакции, предложенной вами в индивидуальной работе, определите, куда сместится химическое равновесие если:

- 1) повысить температуру;
- 2) увеличить давление;
- 3) увеличить объем;
- 4) уменьшить концентрацию исходных веществ;
- 5) ввести в систему катализатор.

-Объясните механизм смещения равновесия при разных условиях.

5.9 Лабораторная работа 10-11 (ЛР-10-11) Теория электролитической диссоциации. Растворы электролитов

При подготовке к занятию необходимо обратить внимание на следующие моменты:

При смешивании веществ в зависимости от их природы и условий, в которых осуществляется операция смешивания, возможны три предельных случая.

1. Вещества не изменяются. Образуется механическая смесь. Ее состав переменный, вещества могут находиться в ней в любых отношениях. Свойства механической смеси представляют собой сумму свойств образующих ее веществ.

2. Произойдет химическая реакция. В этом случае при смешивании вещества будут взаимодействовать в определенных отношениях, в результате образуется новое вещество, свойство которого отличаются от свойств исходных веществ.

3. Образуется раствор.

Раствор – это химическая система, образованная несколькими веществами, между которыми нет поверхностей раздела.

Вещества, образующие раствор, называются компонентами раствора. Один из компонентов раствора – растворитель.

Следует уяснить, что процесс растворения – это не физический процесс смешения, раствор – не смесь, так как его свойства не равны сумме свойств компонентов. Но вместе с тем процесс растворения нельзя отнести к собственно химическим реакциям, так как раствор не представляет собой химического соединения, подчиняющегося закону постоянства состава; состав раствора может изменяться в широких пределах.

Растворение – физико-химический процесс, сочетающий физические и химические явления.

При изучении процесса растворения необходимо обратить внимание на природу межмолекулярных сил в растворах: силы Ван-дер-Ваальса (ориентационные, индукционные, дисперсионные); ион-дипольное взаимодействие, водородную связь.

Так как растворы – вещества переменного состава, то от количественного состава зависят его свойства, поэтому при описании свойств раствора необходимо указывать его состав.

Состав раствора характеризуют относительным содержанием в нем растворенного вещества. Принято выражать состав растворов через доли или концентрации.

В зависимости от фазового состояния растворителя и растворенного вещества, растворы бывают газообразными, твердыми и жидкими. В биологической практике наибольшее значение имеют жидкие растворы. В этих растворах обычно протекает большинство реакций, так как они создают весьма благоприятные условия, как для перемещения молекул, так и для тесного их сближения, необходимого для химического взаимодействия.

Разбавленные растворы приближаются к идеальным, и их свойства описываются более простыми уравнениями.

В биологических процессах важную роль играют водные растворы.

Так, растение состоит из сухого вещества и содержит значительное количество воды. В большинстве вегетативных органов сельскохозяйственных культур содержание воды составляет 70 – 95%, а в семенах – от 5 до 15%.

Обеспеченность растительных клеток водой во многом определяет скорость и направленность процессов жизнедеятельности в растительном организме. В свою очередь, условия минерального питания, а также условия водоснабжения и биологические особенности растений определяют уровень содержания в них воды. Основную часть воды растение потребляет из почвенного раствора.

5.10 Лабораторная работа 12-13 (ЛР-12-13) Гидролиз солей. Водородный показатель

При подготовки к занятию необходимо обратить внимание на следующие моменты:

Все вещества принято условно делить по их поведению в растворах на две категории: а) вещества, растворы которых проводят электрический ток (электролиты); б) вещества, растворы которых не проводят ток (неэлектролиты). К электролитам относится большинство неорганических кислот, оснований и солей. К неэлектролитам относятся многие органические соединения, например кетоны, углеводы. Распад электролитов на ионы при растворении в воде называют электролитической диссоциацией. Для объяснения свойств растворов электролитов была разработана теория электролитической диссоциации. При изучении данной темы необходимо уяснить ее основные положения:

1. При растворении в воде электролиты распадаются на положительно и отрицательно заряженные ионы. Процесс диссоциации является обратимым.

2. Под действием электрического тока положительные ионы (катионы) движутся к катоду, отрицательные (анионы) – к аноду.

3. Степень диссоциации зависит от природы электролита и растворителя, концентрации электролита и температуры.

Степень диссоциации α – это отношение числа молекул, распавшихся на ионы (N'), к общему числу растворенных молекул (N).

На основе значения степени диссоциации приведите примеры сильных и слабых электролитов.

Важной количественной характеристикой процесса диссоциации является константа диссоциации электролита, которая определяется как отношение произведений концентрации ионов, образующихся при диссоциации, к концентрации исходных частиц.

Связь между константой диссоциации и степенью диссоциации называют законом разведения Оствальда:

$$K = (\alpha^2 / 1 - \alpha) \cdot C$$

Одним из слабых электролитов является вода. Выражение константы диссоциации для воды выглядит следующим образом: $K = [H^+] \cdot [OH^-]$, так как ее концентрация при диссоциации остается практически постоянной. Это выражение носит название ионного произведения воды.

В чистой воде $[H^+] = [OH^-]$. Используя значение ионного произведения воды, находим $[H^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$ моль/л.

При добавлении к воде кислоты, концентрация ионов водорода в растворе увеличится, а концентрация ионов OH^- уменьшится. Напротив, если к воде добавить щелочь, то концентрация OH^- увеличится, а H^+ уменьшится.

Концентрации ионов водорода в растворах разной кислотности могут изменяться на много порядков. Для удобства часто используют более гладко изменяющуюся величину, а именно логарифм концентрации ионов водорода – так называемый водородный показатель (рН):

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

Для вычисления рН многоосновных слабых и сильных кислот, средних, кислых солей учитывают различные ступени диссоциации и используют специализированные формулы по определению рН растворов.

Водородный показатель (рН) играет важную роль в биологических и технологических процессах. Так, активность различных ферментов живых организма, а также специфика происходящих в тканях биохимических процессов тесно связана с узким интервалом рН. Использование растениями различных питательных элементов из почвы в значительной мере зависит от рН почвенного раствора. Поэтому необходимо уметь определять значение водородного показателя, используя для этого различные способы.

Изучая молекулярно-дисперсные системы (истинные растворы) большие трудности вызывает написание уравнений реакций гидролиза.

Поэтому приводится алгоритм написания реакций гидролиза:

1. Написать уравнение электролитической диссоциации соли.
2. Для полученных в первой реакции катионов и анионов написать соответствующие им кислоту и основание.
3. Выбрать гидролизующиеся ионы. Для этого по таблице степеней или констант диссоциации определить силу кислоты или основания. Ионы, которым соответствуют сильные электролиты, гидролизу не подвергаются.
4. Записать формулы продуктов гидролиза.
5. Составить сокращенное ионное уравнение гидролиза.
6. Отметить реакцию среды.
7. Еще раз переписать все имеющиеся в растворе ионы (гидролизированные и не подвергшиеся гидролизу).
8. Составить формулы молекул из имеющихся ионов.
9. Составить молекулярное уравнение гидролиза.

5.11 Лабораторная работа 14 (ЛР-14) Общая характеристика растворов. Способы выражения концентрации растворов

При подготовке к занятию необходимо обратить внимание на следующие моменты:

Важной количественной характеристикой процесса диссоциации является константа диссоциации электролита, которая определяется как отношение произведений концентрации ионов, образующихся при диссоциации, к концентрации исходных частиц.

Связь между константой диссоциации и степенью диссоциации называют законом разведения Оствальда:

$$K = (\alpha^2 / 1 - \alpha) \cdot C$$

Одним из слабых электролитов является вода. Выражение константы диссоциации для воды выглядит следующим образом: $K = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$, так как ее концентрация при диссоциации остается практически постоянной. Это выражение носит название ионного произведения воды.

В чистой воде $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$. Используя значение ионного произведения воды, находим $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$ моль/л.

При добавлении к воде кислоты, концентрация ионов водорода в растворе увеличится, а концентрация ионов OH^- уменьшится. Напротив, если к воде добавить щелочь, то концентрация OH^- увеличится, а H^+ уменьшится.

Концентрации ионов водорода в растворах разной кислотности могут изменяться на много порядков. Для удобства часто используют более гладко изменяющуюся величину, а именно логарифм концентрации ионов водорода – так называемый водородный показатель (рН):

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

Для вычисления рН многоосновных слабых и сильных кислот, средних, кислых солей учитывают различные ступени диссоциации и используют специализированные формулы по определению рН растворов.

Водородный показатель (рН) играет важную роль в биологических и технологических процессах. Так, активность различных ферментов живых организма, а также специфика происходящих в тканях биохимических процессов тесно связана с узким интервалом рН. Использование растениями различных питательных элементов из почвы в значительной мере зависит от рН почвенного раствора. Поэтому необходимо уметь определять значение водородного показателя, используя для этого различные способы.

5.12 Лабораторная работа 15 (ЛР-15) Окислительно-восстановительные реакции

При подготовке к занятию необходимо обратить внимание на следующие моменты:

Ионные реакции, сопровождающиеся изменением степени окисления атомов в молекулах реагирующих веществ, называются окислительно-восстановительными реакциями. Под степенью окисления понимают тот условный заряд атома, который вычисляется из предположения, что молекула состоит только из ионов. Окисление - восстановление – это единый взаимосвязанный процесс. Окисление приводит к повышению степени окисления восстановителя, а восстановление к ее понижению у окислителя.

Повышение или понижение степени окисления атомов отражается в электронных уравнениях исходя из того, что окислитель принимает электроны, а восстановитель их отдает. При этом не учитывается, переходят ли электроны от одного атома к другому полностью и образуются ионные связи, или электроны только оттягиваются к более электроотрицательному атому и возникает полярная связь. О возможности того или иного вещества проявлять окислительные, восстановительные или двойственные (как окислительные, так и восстановительные) свойства можно судить по степени окисления атомов, несущих эти функции.

Атом того или иного элемента в своей высшей степени окисления не может ее повысить (отдать электроны) и проявляет только окислительные свойства, а в своей низшей степени окисления не может ее понизить (принять электрон) и проявляет только восстановительные свойства. Атом же элемента, имеющий промежуточную степень окисления, может проявлять как окислительные так и восстановительные свойства. Например: атом азота в степени окисления +5 (HNO_3) проявляет только окислительные свойства; в степени окисления +4 (NO_2), +2 (NO), 0 (N_2), -1 (NH_2OH), -2 (N_2H_4) проявляет как окислительные, так и восстановительные свойства; при степени окисления -3 (NH_3) – только восстановительные свойства.

Для составления уравнений окислительно-восстановительных процессов используется два метода: электронного и электронно-ионного баланса (метод полуреакций).

При составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций рекомендуется придерживаться следующего порядка:

1. Составить схему реакции с указанием исходных и образующихся веществ, отметить элементы, изменяющие в результате реакции степень окисления, найти окислитель и восстановитель.

2. Составить схемы полуреакций окисления и восстановления с указанием исходных и образующихся реально существующих в условиях реакции ионов или молекул.
3. Уравнять число атомов каждого элемента в левой и правой частях полуреакций; при этом следует помнить, что в водных растворах в реакциях могут участвовать молекулы воды, ионы H^+ или OH^- .
4. Уравнять суммарное число зарядов в обеих частях каждой полуреакции; для этого прибавить к левой и правой частям полуреакции необходимое число электронов.
5. Подобрать множители (основные коэффициенты) для полуреакций так, чтобы число электронов, отдаваемых при окислении, было равно числу электронов, принимаемых при восстановлении.
6. Сложить уравнения полуреакций с учетом найденных основных коэффициентов.
7. Расставить коэффициенты в уравнении реакции.

Следует иметь в виду, что в водных растворах связывание избыточного кислорода и присоединение кислорода восстановителем происходят по-разному в кислой, нейтральной и щелочной средах. В кислых растворах избыток кислорода связывается ионами водорода с образованием молекул воды, а в нейтральных и щелочных – молекулами воды с образованием гидроксид-ионов.

Присоединение кислорода восстановителем осуществляется в кислой и нейтральной средах за счет молекул воды с образованием ионов водорода, а в щелочной среде – за счет гидроксид-ионов с образованием молекул воды.

Данный тип реакции имеет большое распространение в природе (в том числе при биологическом окислении питательных веществ в организме животного и человека, процессе фотосинтеза в зеленых частях растений), технологических процессах.

5.13 Лабораторная работа 16 (ЛР-16). Комплексные соединения

При подготовке к занятию необходимо обратить внимание на следующие моменты:

Особое внимание необходимо уделить изучению комплексных соединений, составляющих наиболее обширный и разнообразный класс неорганических веществ. К ним принадлежат также многие элементоорганические соединения, связывающие воедино неорганическую и органическую химию. Многие комплексные соединения – витамин B_{12} , гемоглобин, хлорофилл и другие – играют большую роль в физиологических и биохимических процессах.

Комплексными соединениями называются определенные химические соединения, образованные сочетанием отдельных компонентов и представляющие собой сложные ионы или молекулы, способные к существованию как в кристаллическом, так и в растворенном состоянии.

Основополагающие представления о свойствах и строении комплексных соединений ввел в 1893 г. А.Вернер. Согласно его координационной теории, в молекуле любого комплексного соединения один из ионов, обычно положительно заряженный, занимает центральное место и называется комплексообразователем или центральным ионом. Вокруг него в непосредственной близости расположено или, как говорят, координированно некоторое число противоположно заряженных ионов или электронейтральных молекул, называемых лигандами и образующих внутреннюю координационную сферу соединения. Остальные ионы, не разместившиеся во внутренней сфере, находятся на более далеком расстоянии от центрального иона, составляя внешнюю координационную сферу. Число лигандов, окружающих центральный ион, называется координационным числом.

Для более полного представления о строении и свойствах комплексных соединений следует обратить внимание на виды химической связи в комплексах, особенности комплексообразователя, классы и номенклатуру, а так же на понятие об устойчивости комплексных соединений в растворах.

5.14 Лабораторная работа 17 (ЛР-17). Алканы, алкены, алкины, алкадиены. Токсические и санитарно-гигиенические характеристики

При подготовки к занятию необходимо обратить внимание на следующие моменты:

Алканы (парафины) – это соединения углерода с водородом, в молекулах которых атомы углерода соединены между собой одинарной связью (предельные углеводороды). Общая формула гомологического ряда алканов C_nH_{2n+2} . Радикал, получающийся при отрыве одного атома водорода от молекулы предельного углеводорода, называется алкилом, общая формула алкилов C_nH_{2n+1} .

Алкены (олефины) – это углеводороды, в молекулах которых содержатся атомы углерода, соединенные между собой двойной связью (непредельные углеводороды ряда этилена). Простейший представитель — этилен C_2H_4 , общая формула гомологического ряда этиленовых углеводородов C_nH_{2n} .

Алкадиены – непредельные углеводороды, в молекулах которых содержатся две связи $C=C$. Общая формула алкадиенов C_nH_{2n-2} , формула совпадает с таковой для алкинов.

Алкины – углеводороды с тройной связью $C\equiv C$ в молекулах (непредельные углеводороды ряда ацетиленов). Простейший представитель этого ряда – ацетилен C_2H_2 , общая формула алкинов C_nH_{2n-2} .

5.15 Лабораторная работа 18 (ЛР-18). Природные источники углеводородов и продукты их переработки. Экологические проблемы, связанные с переработкой природного сырья

При подготовки к занятию необходимо обратить внимание на следующие моменты:

Главным источником насыщенных углеводородов является нефть (петролеум, от латинского *petra* — камень, *oleum* — масло); этим термином обычно объединяют природный газ и собственно нефть. Биологические процессы, длившиеся миллионы лет, превратили животные и растительные материалы в сложные смеси углеводородов — от метана до примерно углеводорода C_{30} . Невозможно установить, когда именно была впервые обнаружена нефть; в каком-то виде она, по-видимому, была использована человеком на самых ранних этапах его истории. Руины Ниневии и Вавилона свидетельствуют, что битум, использованный при возведении стен и зданий, был получен при испарении нефти, вероятно, из месторождений Ис на Евфрате.

Геродот упоминает битум, добываемый из месторождений на острове Занте; Плиний, Плутарх, Аристотель и Джозефус указывают на месторождения нефти в Албании и на Каспийском море. Первая промышленная скважина была пробурена в 1859 г. в Титьюсвилле (Пенсильвания). Эта скважина глубиной 23 м производила в день 191 л темной вязкой жидкости, которая положила конец эре свечей и масляных ламп. С тех пор большие запасы нефти были обнаружены в Северной и Южной Америке, в прибрежных водах Западной Европы, в Восточной Европе, в пустыне Сахара, на побережье Персидского залива и в Тихом океане.

Природный газ и нефть встречаются совместно. Природный газ состоит из более летучих низкомолекулярных алканов, главным образом метана и (перечислены в порядке уменьшения их содержания) этана, пропана и бутана. Газ, добываемый, например, в районе Северного моря, содержит около 94% метана. Состав сырой нефти зависит от месторождения. Однако основными компонентами нефти являются высшие неразветвленные и разветвленные алканы. Часто присутствуют циклоалканы, особенно метил- и этилзамещенные циклопентаны и циклогексаны. Некоторые нефти содержат значительные количества ароматических углеводородов, например толуола. Необычен состав сырой нефти месторождения Ходонин в Чехословакии: она содержит каркасные углеводороды — адмантан и диамантан (см. выше). При переработке нефти [6, 7] сырую нефть с помощью

физических и химических процессов превращают в различные виды топлива. Первой операцией является фракционная перегонка нефти.

5.16 Лабораторная работа 19 (ЛР-19). Галогенопроизводные углеводородов. Токсические и санитарно-гигиенические характеристики

При подготовки к занятию необходимо обратить внимание на следующие моменты:

Галогенуглеводороды — соединения общей формулы $R-X$, где R — углеводородный радикал, а X — атом галогена. Атомов галогена в молекуле может быть несколько.

Ввиду полярности связи $C-X$ атом углерода является несколько электрофильным (см., например, статью "Реакции электрофильного замещения"). Неподелённые электронные пары атома галогена придают молекуле также слабый электронодонорный характер (особенно иодуглеводородам). Полярность связи $C-X$ падает при переходе от атома углерода в sp^3 -гибридизации к атому углерода в sp -гибридизации. Например, дипольные моменты хлорэтана, хлорэтена, хлорбензола и хлорэтина составляют соответственно 2,0, 1,44, 1,58 и 0,44 D. Причина тому — возрастает электроотрицательность атома углерода, а неподделённая электронная пара вступает в сопряжение с π -электронной системой алкена, арена (положительный мезомерный (+M) эффект). Поскольку одновременно имеет место отрицательный индуктивный (-I) эффект, трудно предугадать распределение электронной плотности в системе. Расчёты для простейших соединений (аллилгалогенид, фенилгалогенид) показывают, что непосредственно связанный с атомом галогена углеродный атом имеет некоторый положительный заряд, а сам атом галогена и атом углерода по другую сторону двойной связи (в случае аренов — о- и (в меньшей степени) п-места) заряжены несколько отрицательно. Возрастает немного и электронодонорные свойства π -системы (ср. энергия ионизации этилена и винилхлорида: 10,5 и 10 эВ соответственно).

Длина связи $C(sp^3)-X$ растёт от $X = F$ к $X = I$. В том же направлении падает её прочность. Связь $C(sp^2)-X$ несколько короче, причём связь $C=C$ в алкене также немного укорачивается.

Иод-, бром-, и полихлорпроизводные тяжелее воды. Некоторые галогенуглеводороды хиральны.

5.17 Семинар 2 (С-2). Теоретические положения и общие вопросы органической химии. Сырьевые источники органических соединений

При подготовки к занятию необходимо обратить внимание на следующие моменты:

По способности атомов соединяться друг с другом в длинные цепи углерод занимает особое положение в периодической системе. Углерод может соединяться почти со всеми химическими элементами с образованием молекул цепной и циклической (кольчатой) структуры самых различных размеров. В состав цепей и циклов молекул органических соединений, кроме атомов C , могут входить H , O , S , N , P , As , Si , Ge , Sn , Pb , B , Ti и другие элементы.

Органическая химия — это химия соединений углерода, атомы которого связаны с атомами других элементов ковалентными, преимущественно мало поляризованными связями.

Органические соединения, или соединения углерода, отличаются от неорганических многочисленностью и многообразием превращений. Если неорганических соединений насчитывается порядка 200 тысяч, то органических соединений известно свыше 2 миллионов.

Законы химии управляют поведением как неорганических, так и органических веществ. Однако органические соединения имеют ряд отличительных особенностей. Так, большинство неорганических соединений — тугоплавкие вещества, а для органических соединений характерно состояние газов, жидкостей и низкоплавких твердых тел; большин-

ство неорганических соединений не горючи, органические легче окисляются и горят, чем неорганические.

К низкомолекулярным относят органические соединения с длиной цепи от 2 до 50 углеродных атомов, к высокомолекулярным – с длиной цепи порядка 200-200000 углеродных атомов и молекулярным весом порядка 104-106 у.е.

Органические соединения при длине цепи порядка 200 атомов углерода обладают уже смолоподобными и каучукоподобными свойствами.

Если цепи атомов кислорода, азота, фосфора, серы, бора и других элементов мало устойчивы, то длинные цепи атомов углерода в силу большой энергии С-С - связи (339 КДж) - весьма устойчивы.

5.18 Лабораторная работа 20 (ЛР-20). Спирты, альдегиды. кетоны

При подготовке к занятию необходимо обратить внимание на следующие моменты:

Спирты́ (от лат. spiritus — дух; устар. алкогóли, от араб. الكحول аль-кухуль — порошок) — органические соединения, содержащие одну или более гидроксильных групп (гидроксил, $-\text{OH}$), непосредственно связанных с насыщенным (находящимся в состоянии sp^3 -гибридизации) атомом углерода^[2]. Спирты можно рассматривать как производные воды ($\text{H}-\text{O}-\text{H}$), в которых один атом водорода замещен на органическую функциональную группу: $\text{R}-\text{O}-\text{H}$.

В номенклатуре ИЮПАК для соединений, в которых гидроксильная группа связана с ненасыщенным (sp^2 -гибридным) атомом углерода, рекомендуются названия «енолы» (гидроксил связан с винильной $\text{C}=\text{C}$ -связью)^[3] и «фенолы» (гидроксил связан с бензольным или другим ароматическим циклом)^[4].

Альдегиды́ (от лат. alcohol dehydrogenatus — спирт, лишённый водорода) — класс органических соединений, содержащих альдегидную группу ($-\text{CHO}$)^[1]. ИЮПАК определяет альдегиды как вещества вида $\text{R}-\text{CHO}$, в которых карбонильная группа связана с одним атомом водорода и одной группой R .

В популярной и научной литературе можно нередко встретить исторические, или тривиальные, названия альдегидов, которые вследствие сложившейся традиции используются вместо систематических названий. Тривиальные названия обычно происходят от названия соответствующих карбоновых кислот, а также от названия источника, из которого был выделен тот или иной альдегид. Так, например, формальдегид называют муравьиным альдегидом, этаналь — уксусным, пентаналь — валериановым альдегидом, цитронеллаль получил своё название, поскольку был выделен из масла цитрусовых.

Исторически сложилось, что парфюмеры называют многие пахучие вещества альдегидами, даже те, которые не имеют ничего общего с ними. Среди таковых, например, персиковый, земляничный и кокосовый альдегид, которые являются не альдегидами, а сложными эфирами или лактонами. Также некоторые альдегиды традиционно называются по числу атомов углерода, например, персиковый альдегид, обозначаемый как «альдегид C_{14} », на самом деле имеет лишь 11 атомов углерода.

Кетóны — органические вещества, в молекулах которых карбонильная группа связана с двумя углеводородными радикалами.

Общая формула кетонов: $\text{R}_1-\text{CO}-\text{R}_2$.

Среди других карбонильных соединений наличие в кетонах именно двух атомов углерода, непосредственно связанных с карбонильной группой, отличает их от карбоновых кислот и их производных, а также альдегидов.

5.19 Лабораторная работа 21 (ЛР-21). Карбоновые кислоты

При подготовке к занятию необходимо обратить внимание на следующие моменты:

карбо́новые кисло́ты — класс органических соединений, молекулы которых содержат одну или несколько функциональных карбоксильных групп $-\text{COOH}$. Кислые свойства объясняются тем, что данная группа может сравнительно легко отщеплять протон. За редкими исключениями карбоновые кислоты являются слабыми. Например, у уксусной кислоты CH_3COOH константа кислотности равна $1,75 \cdot 10^{-5}$. Ди- и трикарбоновые кислоты более сильные, чем монокарбоновые.

По международной номенклатуре ИЮПАК, карбоновые кислоты называют, выбирая за основу наиболее длинную углеродную цепочку, содержащую группу $-\text{COOH}$, и добавляя к названию соответствующего углеводорода окончание «овая» и слово «кислота». При этом атому углерода, входящему в состав карбоксильной группы, присваивается первый номер. Например $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$ — пропановая кислота, $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{COOH}$ — 2,2-диметилпропановая кислота.

По рациональной номенклатуре к названию углеводорода добавляют окончание «карбоновая» и слово «кислота», не включая при этом в нумерацию цепи атом углерода карбоксильной группы. Например, $\text{C}_5\text{H}_9\text{COOH}$ — циклопентанкарбоновая кислота, $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{COOH}$ — трет-бутилкарбоновая кислота.

5.20 Лабораторная работа 22 (ЛР-22). Эфиры (простые, сложные)

При подготовке к занятию необходимо обратить внимание на следующие моменты: простые эфиры (или этёры) — органические вещества, имеющие формулу $\text{R}-\text{O}-\text{R}_1$, где R и R_1 — углеводородные радикалы. Следует, однако, учитывать, что такая группа может входить в состав других функциональных групп соединений, не являющихся простыми эфирами

Способы получения

В лабораторных условиях эфиры получают по Вильямсону взаимодействием галогенопроизводных, способных вступать в реакцию $\text{Sn}2$ и алкоксид- и феноксид-ионами. Реакция протекает гладко с галогенметаном и первичными галогеналканами. В случае вторичных галогеналканов реакция может быть осложнена побочной реакцией элиминирования.

Физические свойства

Простые эфиры — подвижные легкокипящие жидкости, малорастворимые в воде, очень легко воспламеняющиеся. Проявляют слабоосновные свойства (присоединяют протон по атому O).

5.21 Лабораторная работа 23 (ЛР-23). Серо- и азотсодержащие органические соединения.

При подготовке к занятию необходимо обратить внимание на следующие моменты:

Сераорганические соединения — обширный класс химических соединений, содержащих в молекуле связь углерод — сера

Сераорганические соединения чаще всего представлены соединениями, содержащими S(II) , к которым относятся:

тиолы, органические сульфиды, органические дисульфиды, органические полисульфиды, тииоксиды алкенов, производные сульфеновых кислот, тиокарбонильные соединения, производные тиокарбоновых кислот, производные тиюгольных кислот,

К сераорганическим соединениям S(III) относятся:

сульфониевые соединения, илиды серы,

Сераорганические соединения S(IV):

сульфоксиды, сульфураны, сульфины, производные сульфоновых кислот, органические сульфиты, сульфимиды, аминосульфиты, органические тиосульфиты, дитиосульфиты, N-сульфиниламины, диимины серы

Сераорганические соединения S(VI):

сульфоны, сульфены, органические сульфаты, сульфоксимидазы, сульфодиимидазы, N-сульфониламиды, S-оксиды тиофена.

Азотсодержащие органические соединения — один из важнейших типов органических соединений. В их состав входит азот. Они содержат в молекуле связь углерод-водород и азот-углерод.

В нефти содержится азотсодержащий гетероцикл-пиридин. Азот входит в состав белков, нуклеиновых кислот и некоторых липидов

5.22 Лабораторная работа 24 (ЛР-24). Элементоорганические соединения (ЭОС)

При подготовке к занятию необходимо обратить внимание на следующие моменты:

Элементоорганические соединения — органические вещества, в которых углерод непосредственно связан с атомами, отличными от водорода, кислорода, серы, азота, галогенов. Обычно элементоорганические соединения подразделяют на борорганические, кремнийорганические и металлоорганические соединения.

К элементоорганическим соединениям относят также фторорганические соединения.

Реакционная способность данных соединений определяется прежде всего прочностью связи между атомами углерода и элемента и полярностью. Химия элементоорганических соединений развивается на стыке органической и неорганической химии и связывает эти две области. В природе соединения встречаются крайне редко; большинство из них являются синтезированными

5.23 Лабораторная работа 25 (ЛР-25). Гидроксикислоты, органические производные угольной кислоты, альдегидо- и кетокислоты (оксокислоты)

При подготовке к занятию необходимо обратить внимание на следующие моменты:

Оксикислоты (оксикарбоновые кислоты) — карбоновые кислоты, в которых одновременно содержатся карбоксильная и гидроксильная группы, например молочная кислота: $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-COOH}$. Оксикислоты проявляют все свойства, характерные для кислот (диссоциация, образование солей, сложных эфиров и т. д.), и свойства, характерные для спиртов (окисление, образование простых эфиров и т. д.).

Оксикислоты реагируют с гидроксидами или солями металлов, образуя кислые или средние соли. Например, образование кислой и средней солей тартратной кислоты: На первой стадии образуется кислая соль тартратной кислоты, которая практически не растворяется в воде.

Угольная кислота — слабая двухосновная кислота с химической формулой H_2CO_3 , образуется в малых количествах при растворении углекислого газа в воде, в том числе и углекислого газа из воздуха. В водных растворах неустойчива. Образует ряд устойчивых неорганических и органических производных: соли (карбонаты и гидрокарбонаты), сложные эфиры, амиды и др.

Угольную кислоту формально можно рассматривать как карбоновую кислоту с гидроксильной группой вместо углеводородного остатка. В этом качестве она может образовывать все производные, характерные для карбоновых кислот.

5.24 Лабораторная работа 26 (ЛР-26). Аминоспирты, аминокислоты, белки

При подготовке к занятию необходимо обратить внимание на следующие моменты: Аминоспирты, аминоалкоголи — алифатические органические соединения, содержащие —NH₂ и —ОН группы у разных атомов углерода в молекуле. Низшие аминоспирты представляют собой высококипящие маслянистые жидкости со свойствами оснований. По взаимному расположению amino- и гидроксильных групп различают 1,2-, 1,3-, 1,4-аминоспирты и т.п.; по степени замещения аминогруппы аминоспирты, подобно аминам, делят на первичные, вторичные и третичные.

α-Аминоспирты получают присоединением аммиака и аминов к эпоксидам, для синтеза других аминоспиртов используют стандартные синтетические методы введения amino- и гидроксильной групп.

Для аминоспиртов характерны реакции как спиртов, так и аминов, однако в случае близкого расположения амминной и гидроксильной группы из-за взаимного влияния их реакционная способность несколько понижена.

Аминокислоты (аминокарбоновые кислоты) — органические соединения, в молекуле которых одновременно содержатся карбоксильные и аминные группы.

Аминокислоты могут рассматриваться как производные карбоновых кислот, в которых один или несколько атомов водорода заменены на аминные группы.

Белки (протеины, полипептиды) — высокомолекулярные органические вещества, состоящие из альфа-аминокислот, соединённых в цепочку пептидной связью. В живых организмах аминокислотный состав белков определяется генетическим кодом, при синтезе в большинстве случаев используется 20 стандартных аминокислот. Множество их комбинаций создают молекулы белков с большим разнообразием свойств. Кроме того, аминокислотные остатки в составе белка часто подвергаются посттрансляционным модификациям, которые могут возникать и до того, как белок начинает выполнять свою функцию, и во время его «работы» в клетке. Часто в живых организмах несколько молекул разных белков образуют сложные комплексы, например, фотосинтетический комплекс.

5.25 Лабораторная работа 27 (ЛР-27). Углеводы (сахара). Монозы, дисахариды, полисахариды. Древесина и продукты ее переработки.

При подготовке к занятию необходимо акцентировать внимание на следующем:

Углеводы — органические вещества, содержащие карбонильную группу и несколько гидроксильных групп. Название класса соединений происходит от слов «гидраты углерода», оно было впервые предложено К. Шмидтом в 1844 году. Появление такого названия связано с тем, что первые из известных науке углеводов описывались брутто-формулой C_x(H₂O)_y, формально являясь соединениями углерода и воды.

Сахара — другое название низкомолекулярных углеводов (моносахаридов, дисахаридов и полисахаридов).

Углеводы являются неотъемлемым компонентом клеток и тканей всех живых организмов представителей растительного и животного мира, составляя (по массе) основную часть органического вещества на Земле. Источником углеводов для всех живых организмов является процесс фотосинтеза, осуществляемый растениями.

Углеводы — весьма обширный класс органических соединений, среди них встречаются вещества с сильно различающимися свойствами. Это позволяет углеводам выполнять разнообразные функции в живых организмах. Соединения этого класса составляют около 80 % сухой массы растений и 2—3 % массы животных

Древесина и продукты ее переработки

Древесина: в обыденной жизни и технике древесиной называют внутреннюю часть дерева, лежащую под корой; в ботанике под древесиной, или ксилемой, подразумевают ткань или совокупность тканей, образовавшихся из прокамбия или камбия.

Самые ранние из известных науке ископаемых древесных растений были обнаружены в 2011 году в канадской провинции Нью-Брансуик, где между 395 и 400 миллионами лет назад произрастал древний лес

Лигнин (от лат. lignum — дерево, древесина) — вещество, характеризующее одревесневшие стенки растительных клеток. Сложное полимерное соединение, содержащееся в клетках сосудистых растений и некоторых водорослях^[3].

Одревесневшие клеточные оболочки обладают ультраструктурой, которую можно сравнить со структурой железобетона: микрофибриллы целлюлозы по своим свойствам соответствуют арматуре, а лигнин, обладающий высокой прочностью на сжатие, — бетону^[4].

В анализе древесины лигнин рассматривают как её негидролизуемую

часть. Древесина лиственных пород содержит 18-24 % лигнина, хвойных — 27-30 %.

5.26 Лабораторная работа 28 (ЛР-28). Алициклические соединения

При подготовке к занятию необходимо акцентировать внимание на следующем:

Циклические соединения — химические соединения, в которых присутствует три или более связанных атомов, образующие кольцо. Соединение, кольцо которого включает 9 и более атомов, называется макроциклическим

Классификация

По атомарному составу:

органические (в кольце присутствуют атомы углерода),

карбоциклические (кольцо включает исключительно атомы углерода),

гетероциклические (кольцо включает как атомы углерода, так и атомы других элементов),

неорганические (без атомов углерода, например, сера, некоторые силиконы, фосфаты, или бораты).

По количеству циклов:

моноциклические (один цикл),

полициклические (два и более циклов).

По наличию ароматического кольца:

ароматические (с наличием бензольного кольца),

алициклические (с отсутствием бензольного кольца).

Отдельно выделяют соединения с топологической связью: катенаны и ротаксаны, — а также циклофаны.

5.27 Лабораторная работа 29 (ЛР-29). Ароматические соединения (арены). Ароматические соединения с одним бензольным ядром. Производные ароматических углеводородов.

При подготовке к занятию необходимо акцентировать внимание на следующем:

Ароматические соединения — циклические органические соединения, которые имеют в своём составе ароматическую систему. Основными отличительными свойствами являются повышенная устойчивость ароматической системы и, несмотря на ненасыщенность, склонность к реакциям замещения, а не присоединения.

Различают бензоидные (арены и структурные производные аренов, содержат бензольные ядра) и небензоидные (все остальные) ароматические соединения. Среди небензоидных ароматических соединений хорошо известны азулен, аннулены, гетарены (пиридин, пиррол, фуран, тиофен), ферроцен. Известны и неорганические ароматические соединения, например боразол («неорганический бензол»).

В структуре молекул многих соединений можно выделить несколько ароматических систем, которые могут быть по отношению друг к другу изолированными либо конденсиро-

ванными. В качестве примеров бензоидных соединений с изолированными бензольными ядрами можно назвать такие соединения как дифенилметан и полистирол, с удалёнными друг от друга бензольными ядрами, а также дифенил и терфенилы с непосредственно связанными ядрами. Примерами бензоидных соединений с конденсированными (аннелированными) бензольными ядрами являются такие соединения как нафталин, пирен и прочие ПАУ. В структуре дифениленабензольные ядра непосредственно связаны друг с другом, но, в отличие от дифенила, у дифенилена бензольные ядра не являются изолированными. Если принять во внимание тот факт, что в одной молекуле может различным образом сочетаться различное число различных ароматических и неароматических групп, то становится очевидно, что число возможных ароматических соединений и их разнообразие практически не ограничены.

Широко распространены и имеют большое практическое значение бензоидные ароматические углеводороды (арены). Помимо бензольных колец арены часто содержат другие разнообразные углеводородные группы (алифатические, нафтеновые, полициклические). Основным источником получения ароматических углеводородов служат каменноугольная смола, нефть и нефтепродукты. Большое значение имеют синтетические методы получения. Наиболее важными аренами являются: бензол C_6H_6 и его гомологи (толуол $C_6H_5CH_3$, ксилолы $C_6H_4(CH_3)_2$, дурол, мезитилен, этилбензол), кумол, нафталин $C_{10}H_8$, антрацен $C_{14}H_{10}$ и их производные. Ароматические углеводороды — исходное сырьё для промышленного получения кетонов, альдегидов и кислот ароматического ряда, а также многих других веществ.

5.28 Лабораторная работа 30 (ЛР-30). Многоядерные ароматические соединения

При подготовке к занятию необходимо акцентировать внимание на следующем: Соединения, содержащие конденсированные друг с другом ароматические кольца, называют, соответственно, конденсированными полиароматическими соединениями. К таким относятся нафталин, антрацен, фенантрен, тетрацен, пентацен, бензпирен и т.д. К многоядерным (полиядерным, полиароматическим) ароматическим относят соединения, имеющие два и более бензольных колец в молекуле. При этом различают изолированные и конденсированные полиароматические соединения. Соединения, содержащие ароматические кольца бензола, связанные простой связью или через атомы углерода, называют изолированными полиароматическими соединениями. К таким относятся дифенил, дифенилметан, трифенилметан, флуорен и т.д.

5.29 Лабораторная работа 31 (ЛР-31). Гетероциклические соединения (гетероциклы). Понятие об алкалоидах, нуклеиновые кислоты.

При подготовке к занятию необходимо акцентировать внимание на следующем: Гетероциклические соединения (гетероциклы) — органические соединения, содержащие циклы, в состав которых наряду с углеродом входят и атомы других элементов. Могут рассматриваться как карбоциклические соединения с гетерозаместителями (гетероатомами) в цикле. Наиболее разнообразны и хорошо изучены ароматические азотсодержащие гетероциклические соединения. Предельные случаи гетероциклических соединений — соединения, не содержащие атомов углерода в цикле, например, пентазол. Нуклеиновая кислота (от лат. *nucleus* — ядро) — высокомолекулярное органическое соединение, биополимер (полинуклеотид), образованный остатками нуклеотидов. Нуклеиновые кислоты ДНК и РНК присутствуют в клетках всех живых организмов и выполняют важнейшие функции по хранению, передаче и реализации наследственной информации

ДНК и РНК: ДНК (дезоксирибонуклеиновая кислота). Сахар — дезоксирибоза, азотистые основания: пуриновые — гуанин (G), аденин (A), пиримидиновые — тимин (T) и цитозин (C). ДНК часто состоит из двух полинуклеотидных цепей, направленных анти-

параллельно. РНК (рибонуклеиновая кислота). Сахар — рибоза, азотистые основания: пуриновые — гуанин (G), аденин (A), пиримидиновые урацил (U) и цитозин (C). Структура полинуклеотидной цепочки аналогична таковой в ДНК. Из-за особенностей рибозы молекулы РНК часто имеют различные вторичные и третичные структуры, образуя комплементарные участки между разными цепями.

5.30 Лабораторная работа 32 (ЛР-32). Физические свойства полимеров, методы синтеза, химические превращения ВМС

При подготовке к занятию необходимо акцентировать внимание на следующем:

Термин «полимерия» был введен в науку И.Берцелиусом в 1833 году для обозначения особого вида изомерии, при которой вещества (полимеры), имеющие одинаковый состав, обладают различной молекулярной массой, например этилен и бутилен, кислород и озон. Такое содержание термина не соответствовало современным представлениям о полимерах. «Истинные» синтетические полимеры к тому времени еще не были известны.

Химия полимеров возникла только в связи с созданием А.М.Бутлеровым теории химического строения. А.М.Бутлеров изучал связь между строением и относительной устойчивостью молекул, проявляющейся в реакциях полимеризации. Дальнейшее свое развитие наука о полимерах получила главным образом благодаря интенсивным поискам способов синтеза каучука, в которых участвовали крупнейшие ученые разных стран (Г.Бушарда, У.Тилден, К.Гарриес, И.Л.Кондаков, С.В.Лебедев и другие).

Химия высокомолекулярных соединений (ВМС) является одной из молодых и быстроразвивающихся отраслей науки и промышленности. Она изучает закономерности синтеза, строения и свойства ВМС. Такие соединения в зависимости от их природы и происхождения являются органическими или неорганическими.

Огромная потребность в разнообразных полимерных материалах, которые уже давно рассматриваются не как заменители натуральных продуктов, привела к бурному развитию химии и физики полимеров. Этот процесс особенно интенсивно идет с 50 – 60 гг. XX в. Уникальные свойства ВМС реализованы в таких необходимых человеку материалах, как синтетические и искусственные волокна, каучук и резина, пленки, искусственная кожа, конструкционные материалы и др.

Прогресс в большинстве областей современной техники, электронике, строительстве, сельском хозяйстве, медицине, пищевой и легкой промышленности в значительной степени определяется широким применением полимеров. К настоящему времени мировое производство материалов из ВМС синтетического и природного происхождения по объему превосходит производство черных металлов. В связи со сказанным, изучение основ химии соединений этого класса при подготовке квалифицированных специалистов, является важной задачей данного курса химии.

Полимеры – химические соединения с высокой молекулярной массой (от нескольких тысяч до многих миллионов), молекулы которых (макромолекулы) состоят из большого числа повторяющихся группировок (мономерных звеньев). Атомы, входящие в состав макромолекул, соединены друг с другом силами главных и (или) координационных валентностей.

По происхождению полимеры делятся на природные (биополимеры), например, белки, нуклеиновые кислоты, природные смолы, и синтетические, например, полиэтилен, полипропилен, феноло-формальдегидные смолы. Атомы или атомные группы могут располагаться в макромолекуле в виде: открытой цепи или вытянутой в линию последовательности циклов (линейные полимеры, например каучук натуральный); цепи с разветвлением (разветвленные полимеры, например амилопектин), трехмерной сетки (сшитые полимеры, например отвержденные эпоксидные смолы). Полимеры, молекулы которых состоят из

одинаковых мономерных звеньев, называются гомополимерами (например, поливинилхлорид, полиапроамид, целлюлоза).

Полимеры, макромолекулы которых содержат несколько типов мономерных звеньев, называются сополимерами.

В зависимости от состава основной (главной) цепи полимеры, делят на: гетероцепные, в основной цепи которых содержатся атомы различных элементов, чаще всего углерода, азота, кремния, фосфора, и гомоцепные, основные цепи, которых построены из одинаковых атомов. Из гомоцепных полимеров наиболее распространены карбоцепные полимеры, главные цепи которых состоят из атомов углерода, например полиэтилен, полиметилметакрилат. Примеры гетероцепных полимеров - полиэфиры (полиэтилентерефталат, поликарбонаты), полиамиды, мочевиноформальдегидные смолы, белки, некоторые кремнийорганические полимеры). Отдельную группу полимеров образуют неорганические полимеры, например пластическая сера, полифосфонитрилхлорид.

Получение полимеров. Природные полимеры образуются в процессе биосинтеза в клетках живых организмов. С помощью экстракции, фракционного осаждения и других методов они могут быть выделены из растительного и животного сырья. Синтетические полимеры получают полимеризацией и поликонденсацией. Карбоцепные полимеры обычно синтезируют полимеризацией мономеров с одной или несколькими кратными углеродными связями или мономеров, содержащих неустойчивые карбоциклические группировки (например, из циклопропана и его производных). Гетероцепные полимеры получают поликонденсацией, а также полимеризацией мономеров, содержащих кратные связи углеродоземента (например, $C=O$, $C=N$, $N=C=O$) или непрочные гетероциклические группировки.

Из свойств и важнейших характеристик полимеров необходимо отметить: способность образовывать высокопрочные анизотропные высокоориентированные волокна и пленки, способность к большим, длительноразвивающимся обратимым деформациям; способность в высокоэластичном состоянии набухать перед растворением; высокая вязкость растворов. Этот комплекс свойств обусловлен высокой молекулярной массой, цепным строением, а также гибкостью макромолекул.

Растворы ВМС и некоторые коллоидные системы способны при определенных условиях терять текучесть и превращаться в гель или студень.

Гели играют важную роль в практической деятельности человека и в биологических процессах. Значение гелей велико в процессах почвообразования и жизни почвы, так как в почве коллоиды находятся преимущественно в состоянии геля. К гелям относятся различные пористые и ионообменные адсорбенты, такие минералы, как опал и агат, ультрафильтры, искусственные мембраны, волокна мышечных тканей, кожа, хрящи, клеточные оболочки и различные мембраны в организмах.

Полимеры могут вступать в следующие основные типы реакций: образование химических связей между макромолекулами (так называемое сшивание), например, при вулканизации каучуков, дублении кожи; распад макромолекул на отдельные, более короткие фрагменты, реакции боковых функциональных групп полимеров с низкомолекулярными веществами, не затрагивающие основную цепь (так называемые полимераналогичные превращения); внутримолекулярные реакции, протекающие между функциональными группами одной макромолекулы, например, внутримолекулярная циклизация.

Свойства полимеров существенно зависят от важнейших характеристик: химического состава, молекулярной массы, молекулярно-массового распределения, стереорегулярности и других.

5.31 Лабораторная работа 33 (ЛР-33). Синтетические ВМС и полимерные материалы на их основе. Токсические и санитарно-гигиенические характеристики некоторых ВМС.

При подготовке к занятию необходимо акцентировать внимание на следующем:

Человек давно использует природные полимерные материалы в своей жизни. Это кожа, мех, шерсть, шёлк, хлопок и т. п., используемые для изготовления одежды, различные связующие (цемент, известь, глина), образующие при соответствующей обработке трёхмерные полимерные тела, широко используемые как строительные материалы. Однако промышленное производство цепных полимеров началось в начале XX века, хотя предпосылки для этого появились ранее.

Практически сразу же промышленное производство полимеров развивалось в двух направлениях — путём переработки природных органических полимеров в искусственные полимерные материалы и путём получения синтетических полимеров из органических низкомолекулярных соединений.

В первом случае крупнотоннажное производство базируется на целлюлозе. Первый полимерный материал из физически модифицированной целлюлозы — целлулоид — был получен ещё в середине XIX века. Крупномасштабное производство простых и сложных эфиров целлюлозы было организовано до и после Второй мировой войны и существует до настоящего времени. На их основе производят плёнки, волокна, лакокрасочные материалы и загустители. Необходимо отметить, что развитие кино и фотографии оказалось возможным лишь благодаря появлению прозрачной плёнки из нитроцеллюлозы.

Производство синтетических полимеров началось в 1906 году, когда Лео Бакеланд запатентовал так называемую бакелитовую смолу — продукт конденсации фенола и формальдегида, превращающийся при нагревании в трёхмерный полимер. В течение десятилетий он применялся для изготовления корпусов электротехнических приборов, аккумуляторов, телевизоров, розеток и т. п., а в настоящее время чаще используется как связующее и адгезивное вещество.

Благодаря усилиям Генри Форда, перед Первой мировой войной началось бурное развитие автомобильной промышленности сначала на основе натурального, затем — также и синтетического каучука. Производство последнего было освоено накануне Второй мировой войны в Советском Союзе, Англии, Германии и США. В эти же годы было освоено промышленное производство полистирола и поливинилхлорида, являющихся прекрасными электроизолирующими материалами, а также полиметилметакрилата — без органического стекла под названием «плексиглас» было бы невозможно массовое самолётостроение в годы войны.

После войны возобновилось производство полиамидного волокна и тканей (капрон, нейлон), начатое ещё до войны. В 50-х годах XX века было разработано полиэфирное волокно и освоено производство тканей на его основе под названием лавсанили полиэтилентерефталат. Полипропилен и нитрон — искусственная шерсть из полиакрилонитрила, — замыкают список синтетических волокон, которые использует современный человек для одежды и производственной деятельности. В первом случае эти волокна очень часто сочетаются с натуральными волокнами из целлюлозы или из белка (хлопок, шерсть, шёлк). Эпохальным событием в мире полимеров явилось открытие в середине 50-х годов XX столетия и быстрое промышленное освоение катализаторов Циглера-Натта, что привело к появлению полимерных материалов на основе полиолефинов и, прежде всего, полипропилена и полиэтилена низкого давления (до этого было освоено производство полиэтилена при давлении порядка 1000 атм.), а также стереорегулярных полимеров, способных к кристаллизации. Затем были внедрены в массовое производство полиуретаны — наиболее распространенные герметики, адгезивные и пористые мягкие материалы (поролон), а также полисилоксаны — элементоорганические полимеры, обладающие более высокими по сравнению с органическими полимерами термостойкостью и эластичностью.

Список замыкают так называемые уникальные полимеры, синтезированные в 60—70 годы XX века. К ним относятся ароматические полиамиды, полиимиды, полиэфиры, полиэфиркетоны и др.; непременным атрибутом этих полимеров является наличие у них ароматиче-

ских циклов и (или) ароматических конденсированных структур. Для них характерно сочетание выдающихся значений прочности и термостойкости.

5.32 Лабораторная работа 34 (ЛР-34). Поверхностно-активные вещества (ПАВ) и синтетические моющие средства (СМС). Органические красители. Токсические и санитарно-гигиенические характеристики.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) — химические соединения, которые, концентрируясь на поверхности раздела термодинамических фаз, вызывают снижение поверхностного натяжения.

Основной количественной характеристикой ПАВ является поверхностная активность^[1] — способность вещества снижать поверхностное натяжение на границе раздела фаз — это производная поверхностного натяжения по концентрации ПАВ при стремлении C к нулю. Однако, ПАВ имеет предел растворимости (так называемую *критическую концентрацию мицеллообразования*, или ККМ), с достижением которого при добавлении ПАВ в раствор концентрация на границе раздела фаз остается постоянной, но в то же время происходит самоорганизация молекул ПАВ в объёмном растворе (мицеллообразование или агрегация). В результате такой агрегации образуются так называемые мицеллы. Отличительным признаком мицеллообразования служит помутнение раствора ПАВ. Водные растворы ПАВ, при мицеллообразовании также приобретают голубоватый оттенок (студенистый оттенок) за счёт преломления света мицеллами.

Методы определения ККМ:

- Метод поверхностного натяжения
- Метод измерения краевого угла (угла смачивания) с тв. или жидкой поверхностью (Contact angle)
- Метод вращающейся капли (Spindrop/Spinning drop)

Как правило, ПАВ — органические соединения, имеющие *амфифильное строение*, то есть их молекулы имеют в своём составе полярную

часть, гидрофильный компонент (функциональные группы $-OH$, $-COOH$, $-SO_3OH$, $-O-$ и т. п., или, чаще, их соли $-ONa$, $-COONa$, $-SO_3ONa$ и т. п.) и неполярную (углеводородную) часть, гидрофобный компонент. Примером ПАВ могут служить обычное мыло (смесь натриевых солей жирных карбоновых кислот — олеата, стеарата натрия и т. п.) и СМС (синтетические моющие средства), а также спирты, карбоновые кислоты, амины и т. п.

ПАВ делятся на те, которые быстро разрушаются в окружающей среде и те, которые не разрушаются и могут накапливаться в организмах в недопустимых концентрациях. Один из основных негативных эффектов ПАВ в окружающей среде — понижение поверхностного натяжения. Например в океане изменение поверхностного натяжения приводит к снижению показателя удерживания CO_2 и кислорода в массе воды. Только немногие ПАВ считаются безопасными (алкилполиглюкозиды), так как продуктами их деградации являются углеводы. Однако при адсорбировании ПАВ на поверхности частичек земли/песка степень/скорость их деградации снижаются многократно. Так как почти все ПАВ, используемые в промышленности и домашнем хозяйстве, имеют положительную адсорбцию на частичках земли, песка, глины, при нормальных условиях они могут высвобождать (десорбировать) ионы тяжёлых металлов, удерживаемые этими частичками, и тем самым повышать риск попадания данных веществ в организм человека.

Образец титульного листа и содержания реферата/эссе

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ОРЕНБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Кафедра «химии»**

РЕФЕРАТ/ЭССЕ

по дисциплине: «_____»

на тему: «_____»

Выполнил:
студент ____ курса, гр. ____

Проверил:

Образец оформления содержания

Содержание

Введение

1. Название раздела:

1.1 Название подраздела

1.2 Название подраздела

2. Название раздела:

2.1 Название подраздела

2.2 Название подраздела

Заключение

Список литературы

Приложения: