

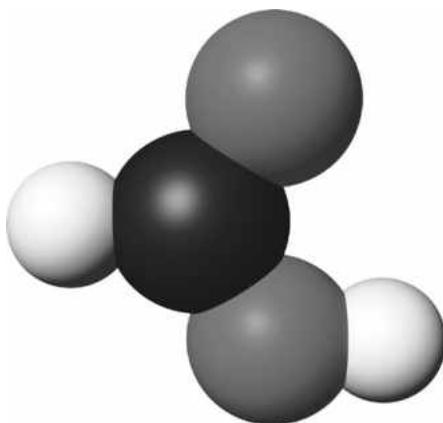
МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ МОЛДОВА

Галина Драгалина, Надежда Велишко,
Петру Булмага, Михай Ревенко

ХИМИЯ

Учебник для XII класса

РЕАЛЬНЫЙ ПРОФИЛЬ
ГУМАНИТАРНЫЙ ПРОФИЛЬ



Перевод с румынского
Галины Дымовской

Издательство «ARC»

Manualul a fost aprobat prin Ordinul nr. 510 din 13 iunie 2011 al Ministrului Educației al Republicii Moldova. Manualul este elaborat conform Curriculumului disciplinar (aprobat în anul 2010) și finanțat din resursele Fondului Special pentru Manuale.

Acest manual este proprietatea Ministerului Educației al Republicii Moldova.

Școala _____				
Manualul nr. _____				
Anul de folosire	Numele de familie și prenumele elevului	Anul școlar	Aspectul manualului	
			la primire	la returnare
1.				
2.				
3.				
4.				
5.				

- Dirigințele controlează dacă numele elevului este scris corect.
- Elevul nu trebuie să facă nici un fel de însemnări în manual.
- Aspectul manualului (la primire și la returnare) se va aprecia: *nou, bun, satisfăcător, nesatisfăcător*.

Comisia de evaluare: *Ecaterina Șoitu*, prof., grad didactic superior, Liceul Teoretic „Gheorghe Asachi“, Chișinău; *Galina Dîmovscaia*, prof., grad didactic superior, Liceul Teoretic „Vasile Lupu“, Chișinău; *Alina Buga*, doctor în pedagogie, prof., grad didactic superior, Liceul Teoretic „Vasile Alecsandri“, Ungheni; *Valeriu Gorincioi*, prof., grad didactic superior, Liceul Teoretic „Mihail Sadoveanu“, Călărași; *Violeta Druță*, prof., grad didactic superior, Liceul Teoretic „Mihai Eminescu“, Chișinău.

Redactor coordonator: *Tatiana Litvinova*, prof., grad didactic superior, Liceul Teoretic „Titu Maiorescu“, Chișinău.

Redactor: *Larisa Nosacenco*

Coperta și concepția grafică: *Mihai Bacinschi*

Tehnoredactare: *Marian Motrescu*

Desene: *Vitalie Stelea*

Editura Arc, str. G. Meniuc nr. 3, Chișinău;

Tel.: (3732) 73-36-19, 73-53-29; fax: (3732) 73-36-23; e-mail: info@arc.moldnet.md; www.edituraarc.md

Editura Arc se obligă să achite deținătorilor de copyright care încă nu au fost contactați costurile de reproducere a imaginilor folosite în prezenta ediție.

Reproducerea integrală sau parțială a textului și ilustrațiilor din această carte este posibilă numai cu acordul prealabil scris al deținătorilor de copyright.

Descrierea CIP a Camerei Naționale a Cărții din RM

Химия: Учебник для 12 класса: Реальный профиль. Гуманитарный профиль / Галина Драгалина, Надежда Велешко, Петру Булмага [и др.]; пер. с рум. Галины Дымовской; comisia de evaluare: Ecaterina Șoitu [et al.]; M-vo просвещения Респ. Молдова. – Ed. a 2-a. – Chișinău: Arc, 2017 (Tipogr. «Balacron»). – 192 p.

Apare cu sprijinul financiar al Fondului Special pentru Manuale. – 4770 ex.

ISBN 978-9975-0-0005-5.

54(075.3)

X 46

© Galina Dragalina, Nadejda Velișco, Petru Bulmaga, Mihai Revenco, 2011, 2017

© Editura Arc, 2011, 2017

Imprimat la Tipografia „Balacron“. Com. nr. 734

ISBN 978-9975-0-0005-5

Уважаемые двенадцатиклассники!

Этот учебный год является для вас последним в стенах ставших для вас родными лицеев. И в этом же году вы завершаете изучение учебной дисциплины *Химия*. Мы как авторы уверены, что всё, что вы уже poznali и еще узнаете в XII классе, пригодится вам во взрослой жизни: ведь без химии немыслима жизнь современного общества. Не исключаем, что для некоторых из вас химия станет профессиональным выбором в жизни.

Курс химии XII класса включает несколько разделов.

В соответствии с модернизированным Куррикулумом, органическую химию изучают в XI и в XII классах, соответственно – она распределена по двум учебникам. Содержание курса дифференцировано в зависимости от профиля – реального или гуманитарного. Учебник, который вы держите в руках, предназначен для учащихся обоих профилей.

Давайте выясним: с чего же для вас начнется изучение химии в XII классе. Первый этап предполагает традиционное *повторение* курса органической химии, изученной вами в XI классе. В главе *Генетическая связь между углеводородами и их производными* вы сможете вспомнить материал, изученный ранее. При этом учащиеся реального профиля завершат повторение темой *Карбоновые кислоты и сложные эфиры*, а учащиеся гуманитарного профиля – темой *Амины и анилин*.

Впоследствии учащиеся гуманитарного профиля ограничатся изучением глав только курса *органической химии*. В то время как перед учащимися реального профиля поставлена более сложная задача: после изучения темы *Жизненно важные органические соединения* им предстоит изучить отдельные темы, относящиеся к разделам *химической технологии* и *аналитической химии*.

Подчеркнем, что задача этих разделов – не только ознакомить учащихся с наиболее важными процессами химического производства, но и рассмотреть некоторые элементы химического анализа, лежащего в основе контроля качества сырья, готовой продукции и охраны окружающей среды.

Стремясь помочь учащимся глубже осознать место и роль химии в жизни человека, авторы включили в учебник две оригинальные главы:

- а) *Многообразие и единство химических веществ*;
- б) *Химия в повседневной жизни*.

Желаем вам успехов!

Авторы

СОДЕРЖАНИЕ

Повторение	7
I. Генетическая связь между углеводородами и их производными	7
I.1. Классификация органических соединений	7
I.2. Номенклатура	8
I.3. Гомология и изомерия	8
I.4. Взаимосвязь между строением и свойствами органических веществ	9
I.5. Генетическая связь между классами изученных органических соединений	12
I.6. Образцы решения упражнений и задач	12
Глава 1. Альдегиды. Карбоновые кислоты. Сложные эфиры	15
1.1. Альдегиды	15
1.1.1. Общая характеристика. Методы получения	15
1.1.2. Свойства и применение альдегидов	17
Лабораторный опыт 1. Окисление альдегидов	18
1.2. Предельные одноосновные карбоновые кислоты	21
1.2.1. Общая характеристика. Методы получения	21
1.2.2. Свойства и применение карбоновых кислот	23
Лабораторный опыт 2. Изучение свойств уксусной кислоты	24
1.3. Сложные эфиры	27
Глава 2. Жизненно необходимые и промышленно важные органические вещества	30
2.1. Жиры	30
2.1.1. Строение и свойства жиров	30
2.1.2. Значение жиров. Мыло и синтетические моющие средства	33
Лабораторный опыт 3. Изучение свойств мыла и синтетических моющих средств	36
2.2. Углеводы (сахариды)	37
2.2.1. Глюкоза	38
2.2.2. Фруктоза	40
2.2.3. Сахароза	42
2.2.4. Крахмал	43
2.2.5. Целлюлоза	46
*Лабораторный опыт 4. Растворимость углеводов. Идентификация глюкозы и крахмала	49
2.3. Аминокислоты и белки	51
2.3.1. Аминокислоты	51
2.3.2. Белки (протеины)	54
Практическая работа 1. Определение содержания белков в пищевых продуктах (белок яйца, мясо)	59
2.4. Понятие о витаминах и ферментах (энзимах)	61
2.4.1. Витамины	61
2.4.2. Ферменты (Энзимы)	62
2.5. Высокомолекулярные синтетические соединения (ВМС)	64
2.5.1. Общая характеристика полимеров	65
2.5.2. Полимерные материалы	67
Практическая работа 2. Изучение свойств высокомолекулярных соединений	70
Глава 3. Обобщение по курсу органической химии	72
3.1. Связь между составом-строением-свойствами	72
3.2. Связь между строением и свойствами органических и неорганических веществ	73
Практическая работа 3. Обобщение по органической химии	74
*3.3. Исследовательская деятельность: «Органическая химия в творчестве лицеистов»	76

Глава 4. Реакции в химическом производстве	78
4.1. Закономерности протекания химических реакций	78
4.1.1. Классификация химических реакций	78
4.1.2. Реакции экзо- и эндотермические. Тепловые эффекты химических реакций.	80
4.1.3. Скорость химических реакций. Гомо- и гетерогенные системы	83
4.1.4. Факторы, влияющие на скорость химической реакции	84
4.1.5. Влияние температуры на скорость химических реакций	86
4.1.6. Понятия о катализе	87
4.1.7. Обратимые и необратимые процессы. Химическое равновесие	89
4.1.8. Закон действующих масс. Факторы, влияющие на смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье	90
4.1.9. Решение задач с применением понятий массовая/объемная доля выхода продукта реакции	93
4.2. Химическая технология	97
4.2.1. Основные понятия.	97
4.2.2. Сырье.	97
4.2.3. Характеристика химических реакций, используемых в производстве.	99
4.2.4. Условия протекания химических процессов с максимальным выходом.	99
4.2.5. Производство негашеной извести	102
4.2.6. Производство этанола.	105
4.2.7. Производство чугуна и стали (основные понятия)	107
4.2.8. Производство стекла и цемента.	109
4.2.9. Нефтепродукты. Химические процессы переработки нефти	111
4.2.10. Решение проблемы утилизации отходов и охрана окружающей среды.	115
Глава 5. Понятие о химическом анализе	117
5.1. Аналитические реакции. Аналитический сигнал	119
5.1.1. Аналитические реактивы.	120
5.2. Растворы. Состав и концентрация растворов	121
5.2.1. Типы растворов.	121
5.2.2. Способы выражения состава и концентрации растворов	122
5.3. Теория электролитической диссоциации	127
5.3.1. Процессы, протекающие при растворении веществ в воде	127
5.3.2. Реакции в растворах электролитов.	128
5.3.3. Концентрация ионов в растворах.	130
5.4. Равновесие в гетерогенных системах	131
5.4.1. Растворимость. Произведение растворимости.	131
5.4.2. Условия образования осадков	133
5.5. Равновесия в растворах слабых электролитов	136
5.5.1. Количественные характеристики процесса диссоциации.	137
5.5.2. Диссоциация воды. Ионное произведение воды	139
5.5.3. Водородный показатель pH	142
Лабораторный опыт 5. <i>Определение реакции среды водных растворов</i>	145
Глава 6. Понятие о качественном анализе	147
6.1. Кислотно-основная классификация катионов в качественном анализе	147
6.2. Реакции идентификации катионов	149
Практическая работа 4. <i>Реакции идентификации катионов Pb^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Fe^{3+}, NH_4^+</i>	153
6.3. Классификация анионов на аналитические группы. Групповые реактивы	153
Лабораторный опыт 6. <i>Реакции идентификации анионов Cl^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}</i>	154
Практическая работа 5. <i>Идентификация ионов в смеси</i>	156

Глава 7. Количественный анализ. Титриметрия (волюметрия)	158
7.1. Титриметрические методы анализа. Общие сведения	158
7.1.1. Измерение объемов в титриметрическом методе анализа и возможные ошибки	160
7.1.2. Выполнение операции титрования	162
7.1.3. Стандартный раствор. Приготовление раствора титранта	163
7.1.4. Расчеты в титриметрическом методе анализа	164
7.2. Кислотно-основное титрование. Стандартные растворы	166
Практическая работа 6. <i>Приготовление стандартного раствора соляной кислоты</i>	167
Практическая работа 7. <i>Определение временной жесткости воды</i>	168
Практическая работа 8. <i>Определение кислотности молока</i>	169
Глава 8. Многообразие и единство мира химических веществ	173
8.1. Единство органических и неорганических веществ	173
8.1.1. Состав, строение и классификация веществ	173
8.1.2. Типы химической связи	174
8.1.3. Номенклатура органических и неорганических соединений	177
8.1.4. Явления аллотропии и изомерии	177
8.1.5. Типы реакций в органической и неорганической химии	179
8.1.6. Применение органических и неорганических веществ	180
8.2. Генетическая связь в органической и неорганической химии	181
Глава 9. Химия в жизни общества	184
9.1. Химия в повседневной жизни	184
9.2. Химия и пищевые продукты	185
9.3. Химия и производство фармацевтических товаров	187
9.4. Химия и гигиенические и косметические средства	188
9.5. Химия и качество жизни	190

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

 **Ключевые понятия**
Основные понятия в тексте

* Содержание и задания для реального профиля
** Дополнительный материал для реального профиля (на усмотрение учителя)

 **Знаете ли вы?**
Информация для расширения кругозора

 **Выполните!**
Задания, выполнение которых облегчает понимание содержания параграфа

 **Определения для запоминания**

 **Демонстрационный эксперимент**

 **Работа в группе**
Выполнение заданий группой учащихся

 **Информация для учащихся, увлеченных химией**

 **Запомните!**
Информация для обобщения знаний по теме

 **Вспомните!**
Знания, приобретенные ранее

 **Лабораторный опыт или практическая работа**

 **Примечание**
Отдельные факты, химические процессы и др.

 **Реакции идентификации**

ПОВТОРЕНИЕ

После изучения данной главы вы будете способны:

- сравнивать изученные органические вещества (алканы, алкены, алкины, спирты, амины, *альдегиды, *карбоновые кислоты) по составу, строению, свойствам, применению;
- иллюстрировать примерами генетическую связь между изученными органическими веществами (с помощью уравнений реакций и схем химических превращений);
- выполнять упражнения и решать задачи на основе номенклатуры, гомологии, изомерии, химических свойств изученных веществ и способов их получения.

Генетическая связь между углеводородами и их производными

I. 1. Классификация органических соединений

Изучая органическую химию в XI классе, мы узнали, что мир органических соединений очень разнообразен и многочислен, установили причины этого и научились ориентироваться в этом мире, состоящем из более 12-ти миллионов органических соединений.

Основой органических соединений являются *углеводороды*. Из различных *типов углеводородов* (предельных, непредельных, ароматических), путем замещения одного или нескольких атомов водорода в молекуле другим атомом или группой атомов, называемых *функциональными группами* (например, $-\text{OH}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$), получаем производные или другие *классы органических соединений*. Таким образом, заменив в алканах один атом водорода H на группу OH или NO_2 , NH_2 , $\text{CH}=\text{O}$ и др., получаем *классы* соответственно – спиртов (алканолов), нитроалканов, аминоалканов (аминов), *альдегидов (алканалей) и др. Подобным образом можно получить производные классы органических веществ от алкенов, алкинов, аренов и др.

Попробуем проиллюстрировать вышеизложенное в общем виде: классифицируем вещества на основе алканов в виде таблицы, к которой будем возвращаться по ходу изучения органической химии в XII классе.

Путеводителем нам будет служить: по горизонтали – *строение молекул* – представителей класса соединений (по типу содержащейся функциональной группы), а по вертикали – последующие представители гомологического ряда для большинства классов соединений, учитываемая явление изомерии. Таблица выглядит следующим образом:

	Алканы ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$)	Галогено- производные алканов	Спирты (алка- нолы)	Амины (алкиламины)	*Альдегиды (алканалы)
Гомологи, изомеры	CH_4	CH_3Cl	CH_3OH	CH_3-NH_2	$\text{H}-\text{CH}=\text{O}$
	C_2H_6	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{NH}_2$	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{O}$
	C_3H_8	$\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	$\text{C}_3\text{H}_7-\text{NH}_2$	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}=\text{O}$

! Проверим свои компетенции

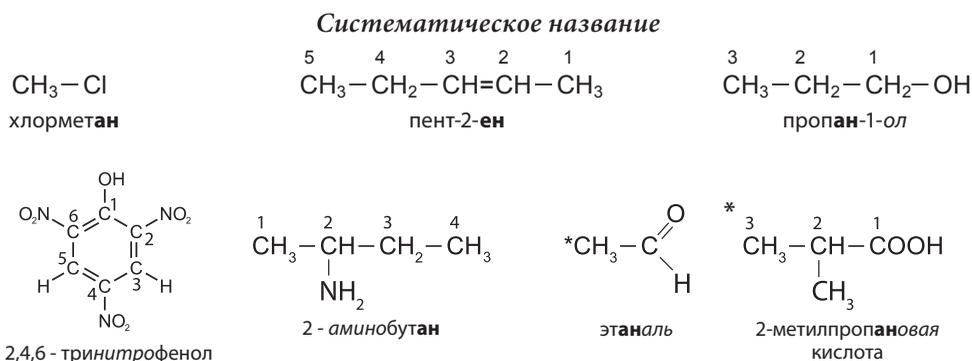
Перепишите приведенную таблицу на большой лист бумаги, дополняя общими формулами новых представителей гомологического ряда и изомерами (по вертикали) и другими классами соединений (например, нитроалканами), затем назовите таблицу (например, „Классификация основных классов органических веществ“, Иванов А.).

Эта таблица похожа на «открытое окно» к другим соединениям, с которыми мы познались частично в 11-м классе, а также к тем, которые мы будем изучать в текущем году. Известные органические соединения были описаны в специальной литературе. Возможно, в природе существуют и другие органические соединения, которые могут быть получены химическим путем. Тогда эту таблицу можно сравнить с «путем в бесконечность», потому что она является открытой для продолжения как «вправо, так и вниз». С уверенностью можно предположить, что будут открыты новые вещества, относящиеся к известным типам углеводородов или классам веществ, или же будут открыты новые классы органических веществ.

1.2. Номенклатура

В химии *номенклатура* – это способ составления названий веществ. Существует много типов номенклатур. Мы знакомы с *исторической* номенклатурой (*тривиальной*), имеющей случайное или греческое происхождение и связанной с условиями открытия веществ. *Современная (систематическая) номенклатура* основывается на научной систематизации и позволяет назвать вещество на основании его строения, и наоборот, определить строение вещества, основываясь на его названии.

В основе любого класса веществ лежат различные типы углеводородов. Основу названия, как и в случае с углеводородами, составляет количество атомов углерода (C_1 -мет, C_2 -эт, C_3 -проп, C_4 -бут, C_5 -пент и др.) плюс разные суффиксы: **-ан** признак предельных углеводородов (алканов); **-ен** – для углеводородов, содержащих двойную связь; **-ин** – для углеводородов с тройной связью. Для производных углеводородов (*классов органических соединений*) название функциональной группы может указываться в виде приставки в названии углеводорода (*галогено-, нитро-, амино-*) или в виде дополнительного суффикса (*-ол, *-аль, *-он, *-овая*), указывая при этом, если есть необходимость, место нахождения группы или кратной связи и их количество (ди-, три-, если их 2-3). Нумерацию углеродной цепи начинают с того конца, к которому ближе функциональная группа или кратная связь. Например:

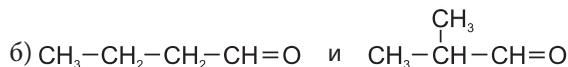
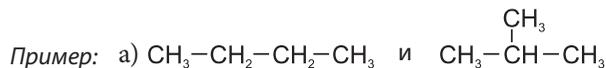
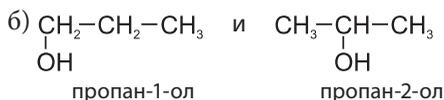
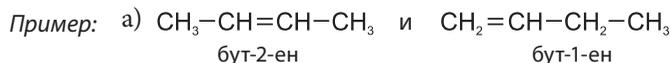


1.3. Гомология и изомерия

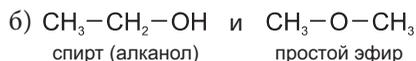
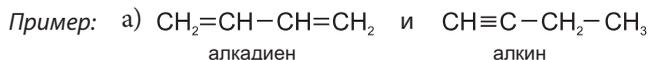
Гомологами называются вещества, отвечающие одной общей формуле, сходные по строению и свойствам, молекулы которых отличаются на одну или несколько групп $-CH_2$. *Гомология* – явление существования гомологов. Таким образом, зная отдельные вещества, мы можем составить и охарактеризовать гомологический ряд углеводородов или соответствующего класса соединений.

Изомеры – это вещества, имеющие один и тот же состав, но разное строение, а следовательно, обладающие разными свойствами. *Изомерия* – это явление существования изомеров.

Явлениями изомерии и гомологии объясняются многообразие и разнообразие органических веществ. Изучая органическую химию, мы уже познакомились с некоторыми видами изомерии:

1) *Изомерия углеродной цепи (углеродного скелета)*2) *Изомерия положения (кратной связи или функциональной группы)*

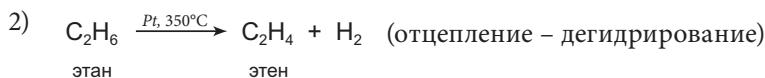
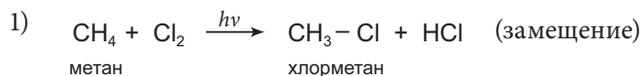
*3) *Функциональная изомерия*, где изомерами могут быть представители разных классов органических соединений:



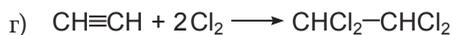
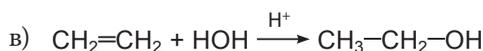
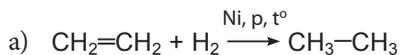
Взаимосвязь между строением

1.4. и свойствами органических веществ

Предельные углеводороды. Алканы и *циклоалканы при обычных условиях химически устойчивы, потому что являются насыщенными углеводородами и не содержат активных функциональных групп, к тому же химические связи – (C-C) и (C-H) – являются слабо поляризованными. В жестких условиях они участвуют в реакциях замещения (хлорирования), отщепления (дегидрирования), окисления. Например:



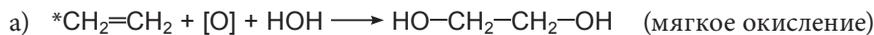
Непредельные углеводороды (алкены, алкадиены, алкины). Непредельные углеводороды являются химически более активными, чем соответствующие предельные углеводороды, *благодаря наличию π-связи (более слабой, чем σ-связь). Для них характерны реакции присоединения, окисления, полимеризации:

1) *Присоединение:*

***Примечание.** Присоединение галогеноводородов или воды по двойной связи к несимметричным алкенам идет согласно правилу Марковникова (галоген, или группа OH присоединяется к менее гидрированному атому углерода):



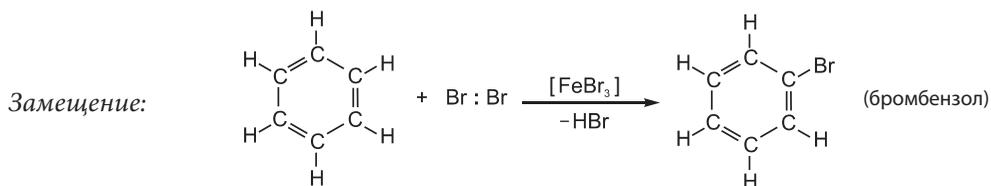
2) **Окисление:**



3) **Полимеризация:**



Ароматические углеводороды (арены). Бензольное ядро является химически стабильным, так как все углерод-углеродные связи совершенно одинаковы (6 σ -связей и 6 общих p -орбиталей). Для аренов характерны реакции замещения в бензольном ядре (нитрования, галогенирования). При определенных условиях протекают и реакции присоединения (водорода, хлора). Гомологи бензола химически более активны, что объясняется взаимным влиянием алкильной группы и бензольного ядра.



Гидроксильные производные (спирты и фенолы). Физические и химические свойства определены наличием в молекуле гидроксильной группы OH.

Спиртам характерны реакции замещения, окисления и дегидратации.

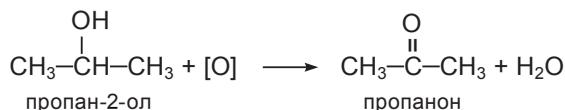
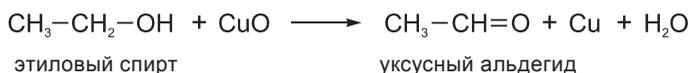
1) Гидроксильные производные реагируют со щелочными металлами:



2) В молекуле фенола химическая связь O-H более поляризована, чем в спиртах, вследствие чего атом водорода является более подвижным. Таким образом, фенолы, в отличие от спиртов, легко реагируют со щелочами:



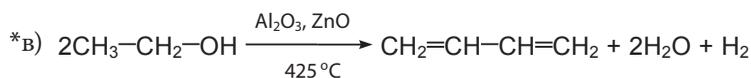
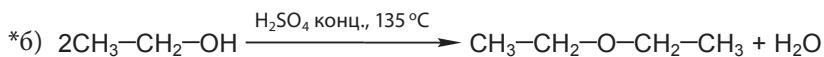
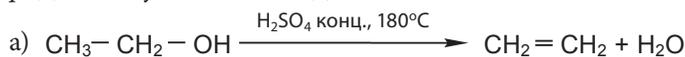
*3) При окислении первичных спиртов образуются *альдегиды*, при окислении же вторичных – образуются *кетоны*:



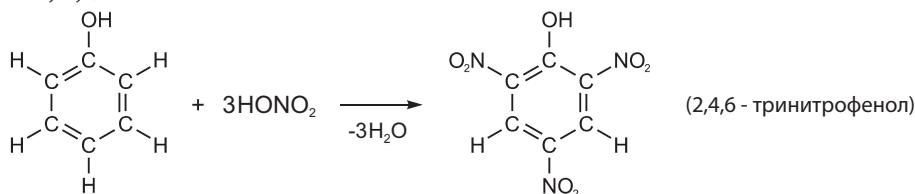
Горение спиртов протекает согласно реакции:



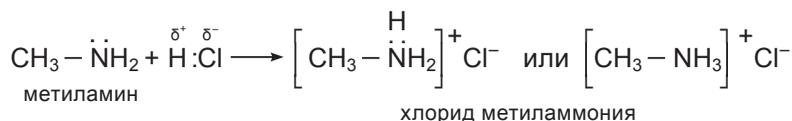
4) При дегидратации этанола в зависимости от условий может образоваться *этен* (а), **простой эфир* (б) или **бута-1,3-диен* (в):



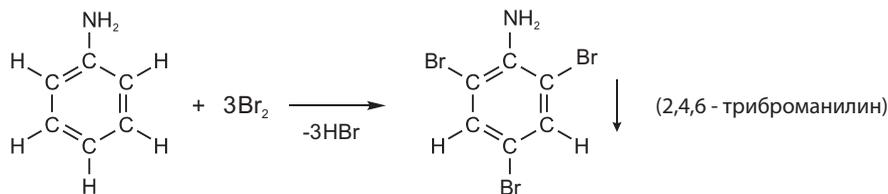
В молекуле фенола существует два реакционных центра: *группа —ОН* и *бензольное ядро*. Вследствие этого фенол вступает и в реакции замещения, характерные для бензольного ядра. Благодаря наличию группы —ОН замещение протекает легче, по сравнению с бензолом, в положениях 2, 4, 6:



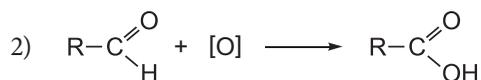
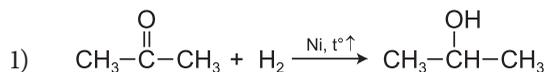
Амины, анилин содержат функциональную аминогруппу и, подобно аммиаку, обладают основными свойствами, взаимодействуя с кислотами. *Протон из молекулы кислоты образует связь с неподеленной электронной парой атома азота из аминогруппы:



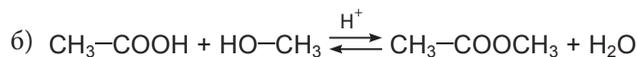
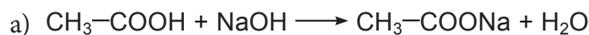
В молекуле анилина, как и в молекуле фенола, существует два реакционных центра: *группа —NH₂* и *бензольное ядро*, которые обуславливают его свойства. В бензольном ядре наиболее активны положения 2, 4, 6. Таким образом, анилин легко обесцвечивает бромную воду:



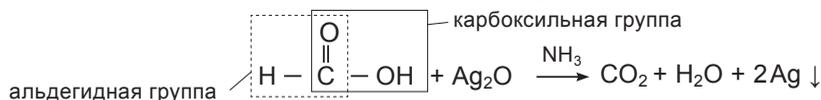
***Карбонильные соединения (альдегиды, кетоны).** Карбонильным соединениям характерны реакции восстановления (1) и окисления (2), причем альдегиды окисляются намного легче кетонов.



***Карбоновые кислоты и сложные эфиры.** Для карбоновых кислот характерна водородная связь. Карбоновые кислоты являются более слабыми по сравнению с минеральными кислотами. Они реагируют с основными реагентами (металлами, основными оксидами, основаниями, солями более слабых кислот, аммиаком) и со спиртами (реакции этерификации).



Особенности муравьиной кислоты. Благодаря своему строению муравьиная кислота совмещает в себе две функциональные группы: карбоксильную (кислотную) и альдегидную, придающие ей двойственный характер. Таким образом, муравьиная кислота отличается от своих гомологов, она легко окисляется, например дает реакцию «серебряного зеркала»:

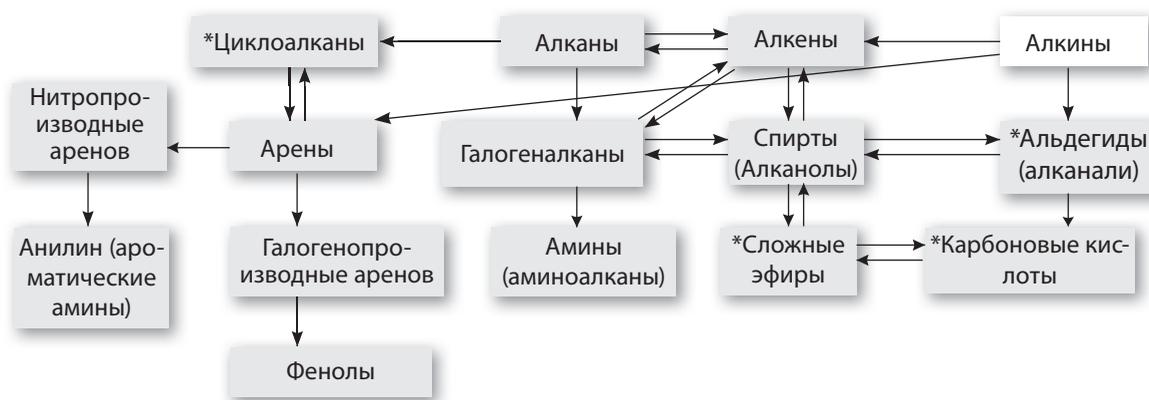


Выполните!

Дополните схему генетической связи общими формулами и напишите уравнения реакций, с помощью которых из алканов можно получить: а) аминоэтан; б) анилин; в) фенол; г) *этаналь; *д) этилацетат.

1.5. Генетическая связь между классами изученных органических соединений

Повторяя изученный материал из курса органической химии (химические свойства, способы получения, области применения углеводородов и их производных, изучая разные простые схемы генетических связей, с помощью которых демонстрируются взаимосвязи представителей гомологических рядов), можно разработать общую схему генетических связей, которая будет отображать все изученные ранее органические соединения:



1.6. Образцы решения упражнений и задач

1.6.1. Упражнения

1. Напишите структурные формулы пяти углеводородов, не имеющих изомеры.

Решение:

Не имеют изомеров следующие углеводороды:



*2. Какие из приведенных углеводородов являются гомологами (1) и изомерами (2) гексадиена C_6H_{10} : а) ацетилен; б) 3-метилоктан; в) циклогексан; г) гекс-2-ин; д) 3,3-диметилбут-1-ин; е) бута-1,3-диен; ж) окта-2,4-диен.

Решение:

- Гомологами гексадиена будут вещества, принадлежащие к гомологическому ряду алкадиенов и отличающиеся от него гомологической разницей $(\text{CH}_2)_n$. Это вещества, приведенные в пунктах е, ж.
- Изомеры должны соответствовать формуле C_6H_{10} . Это вещества, приведенные в пунктах г, д.

3. Для каких из веществ, указанных в пунктах а-ж, характерна водородная связь: а) этан; б) изопрен; в) этан-1,2-диол; г) фенол; *д) пропаналь; *е) уксусная кислота; *ж) этилформиат?

Решение:

Среди органических веществ, изученных ранее, водородная связь характерна только для спиртов, фенолов и карбоновых кислот, т. е. для веществ, приведенных в пунктах в, з и е.

*4. Какие из веществ, указанных в пунктах а-к, дают реакцию «серебряного зеркала» при нагревании с реактивом Толленса?

а) этен б) хлорэтан в) пропаналь г) пропанон д) этилформиат
е) этин ж) этанол з) пропин и) метановая кислота к) анилин

Решение:

Реакцию «серебряного зеркала» дают только вещества, содержащие альдегидную группу ($-\text{CH}=\text{O}$). Это вещества, приведенные в пунктах в, д, и.

*I.6.2. Расчетные задачи

Определение молекулярной формулы вещества по массовым долям элементов (ω), относительной молекулярной массе вещества (M_r) или по принадлежности к определенному классу органических веществ

1. Массовые доли углерода и водорода в молекуле некоторого алканола соответственно равны: 52,17% (С) и 13,04% (Н). Определите его молекулярную формулу и напишите его структурную формулу.

Дано:

$\omega(\text{C}) = 52,17\%$
 $\omega(\text{H}) = 13,04\%$

$\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z - ?$

Решение

1) Находим массовую долю кислорода в алканоле:

$$\omega(\text{O}) = 100\% - \omega(\text{C}) - \omega(\text{H}) = 100\% - 52,17\% - 13,04\% = 34,79\%$$

2) Определяем соотношение количеств вещества углерода, водорода и кислорода в органическом веществе массой 100 г:

$$v(\text{C}) : v(\text{H}) : v(\text{O}) = \frac{52,17 \text{ г}}{12 \text{ г/моль}} : \frac{13,04 \text{ г}}{1 \text{ г/моль}} : \frac{34,79 \text{ г}}{16 \text{ г/моль}} = 4,34 \text{ моль} : 13,04 \text{ моль} : 2,17 \text{ моль}$$

3) Согласно условию задачи, алканол является одноатомным спиртом, т. е. содержит один атом кислорода, тогда, поделив полученные количества веществ на наименьшее значение, получим:

$$\frac{4,34}{2,17} : \frac{13,04}{2,17} : \frac{2,17}{2,17} = 2 : 6 : 1$$

Ответ: Молекулярная формула вещества – $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, структурная формула соответственно – $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$.

2. Некоторое органическое вещество (А), имеющее относительную молекулярную массу, равную 60, содержит углерод, водород и кислород в массовых соотношениях 6 : 1 : 8. Рассчитайте молекулярную формулу этого вещества и напишите его возможные структурные формулы.

Дано:

$M_r(\text{A}) = 60$
 $m(\text{C}) : m(\text{H}) : m(\text{O}) =$
 $= 6 : 1 : 8$

$\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z - ?$

Решение

Вещество А = $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$

1) Находим молярное соотношение углерода, водорода и кислорода в веществе А:

$$x : y : z = 6/12 : 1/1 : 8/16 = 0,5 : 1 : 0,5 = 1 : 2 : 1$$

Получаем брутто-формулу: CH_2O .

2) По относительной молекулярной массе вещества рассчитываем молекулярную формулу:

$$M_r(\text{CH}_2\text{O})_n = (12 + 2 + 16) n = 30 n$$

$$M_r(\text{A}) = 60 = 30 n \quad n = 2$$

Молекулярная формула вещества А – $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$.

Выведем возможные структурные формулы:

CH_3-COOH ; $\text{H}-\text{COOCH}_3$

Ответ. Вещество А может быть уксусной кислотой или метилформиатом.

УПРАЖНЕНИЯ И ЗАДАЧИ

1. Напишите структурные формулы трех алканов, не имеющих изомеров и назовите их.
2. Проанализируйте каждую пару органических веществ и определите степень их «родства» (гомологи, изомеры или производные):
 - а) 2,3-диметилбутан и 2-метилпентан; *г) бензол и толуол;
 - б) пентан и пропан; *д) бутин и бута-1,3-диен;
 - в) пропан и пропанол; *е) этановая кислота и метилфлормиат.
3. Даны вещества: а) 2,3-диметилпентан; б) гекса-1,4-диен; в) 3-метилпент-1-ин; г) циклогексан; д) бута-1,3-диен; е) пента-1,3-диен. Выберите гомологи (1) и изомеры (2) гекса-1,5-диена.
4. Для гекс-1-ена напишите по одному изомеру: а) скелета, б) положения кратной связи.
- *5. Выберите вещества, которые подвергаются гидролизу, и напишите уравнения реакций:
 - а) этен; г) хлорметан; ж) этанол;
 - б) пропен; д) бута-1,3-диен; з) метилацетат;
 - в) бензол; е) фенол; и) анилин.
6. Проанализируйте строение веществ *a-i* из предыдущего упражнения. Выберите из них те, которые способны присоединять воду? Напишите уравнения реакций. Укажите различия между реакциями гидролиза и гидратации.
7. Приведите по одному примеру к каждому классу изученных углеводородов. Напишите для каждого по две характерные реакции.
8. Приведите по одному примеру к каждому классу изученных органических веществ. Напишите для каждого по две характерные реакции.
9. Напишите по одному уравнению реакций, характеризующих практическое применение веществ: а) метан; *б) бута-1,3-диен; в) ацетилен; г) бензол; д) этанол; е) *анилин; *ж) этаналь.
- *10. Напишите по одному уравнению с участием фенола в реакциях: а) замещения; б) присоединения; в) обмена.
- *11. Приведите схему превращений, в результате которой можно получить фенол из неорганических веществ.
12. Рассчитайте объем метана (н. у.), необходимый для получения ацетилена массой в 1 тонну.
- *13. Определите молекулярную формулу алкена, относительная плотность которого по азоту равна 2, и напишите формулы его возможных изомеров.
- *14. Ароматический углеводород содержит 91,3% углерода. Определите его молекулярную формулу и приведите возможные структурные формулы.
- *15. При сжигании органического вещества массой 2,96 г, относительная плотность паров которого по воздуху равна 2,55, образуется углекислый газ массой 7,04 г и вода массой 3,6 г. Определите молекулярную формулу вещества. Напишите структурные формулы шести изомеров и назовите их.
- *16. Рассчитайте количество вещества метаналя, содержащегося в растворе объемом 1,5 л (плотность раствора равна 1,06 г/мл). Массовая доля вещества в растворе равна 20%.
- *17. Карбид кальция количеством вещества 3,2 моль превращен в ацетальдегид, одна половина массы которого была окислена, а вторая – восстановлена. Полученные продукты подвергли реакции этерификации. Рассчитайте массу полученного сложного эфира.
- *18. На основании квитанции об оплате за природный газ (метан), потребленный вашей семьей в предыдущем месяце, рассчитайте: а) объем метана (н. у.), содержащегося в потребленном природном газе, если известно, что природный газ, поставляемый в Республику Молдова, содержит 3% негорючих примесей; б) объем кислорода (н. у.), израсходованный на сгорание газа; в) количество выделенного тепла, если известно, что тепловой эффект реакции горения метана равен 412 кДж.

АЛЬДЕГИДЫ. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ. СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ

(для гуманитарного профиля)

1.1. Альдегиды

После изучения данного параграфа вы будете способны:

- давать определение понятию *альдегиды*;
- описывать состав и строение альдегидной группы, выводить общую формулу альдегидов, узнавать гомологи, применять номенклатуру;
- объяснять методы синтеза метаналь и этаналь;
- характеризовать свойства этаналь и метаналь в соответствии с их применением, описывать качественные реакции для их идентификации;
- решать упражнения и задачи на основе способов получения и химических свойств альдегидов;
- иллюстрировать примерами генетическую связь между алканами, алкенами, алкинами, алканолами и альдегидами.



Органические вещества, молекулы которых содержат функциональную альдегидную группу $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$, связанную с одним атомом углерода и углеводородным радикалом (R), называются альдегидами (за исключением муравьиного альдегида $\text{H}-\text{CH}=\text{O}$, в молекуле которого радикал (R) представлен одним атомом водорода).



Ключевые понятия

- Альдегиды
- Алканали
- Альдегидная группа

По природе углеводородного радикала альдегиды можно классифицировать на *предельные, непредельные, ароматические*. В данном параграфе будут рассмотрены предельные альдегиды.

1.1.1. Общая характеристика. Методы получения

Гомологический ряд, номенклатура. Молекулы насыщенных альдегидов можно представить как молекулы алканов, в которых два атома водорода замещены одним атомом кислорода. Таким образом, общую формулу альдегидов можно представить как $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ ($n \geq 1$).

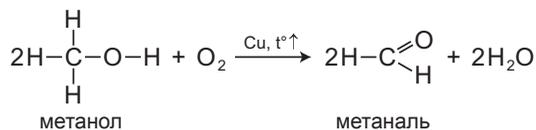
Гомологический ряд алканов начинается с метана (CH_4), а альдегидов – с CH_2O , или $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ (таблица 1.1).

Таблица 1.1. Первые представители гомологического ряда альдегидов

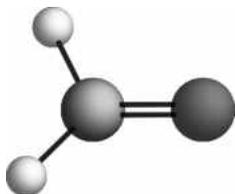
Формула		Название		Т _{кип.} , °С
молекулярная	структурная	систематическое	историческое	
CH_2O	$\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	метаналь	муравьиный альдегид	-21
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	этаналь	уксусный альдегид	+20

Согласно систематической номенклатуре, названия альдегидов образуются от названия алканов с таким же количеством атомов углерода с добавлением суффикса *-аль*. Зачастую используют историческую номенклатуру, согласно которой название альдегида образуют из названия кислоты, в которую он превращается, с добавлением термина *альдегид* (таблица 1.1).

Получение. Окисление спиртов. Альдегиды образуются при окислении спиртов оксидом меди (II) или окислением кислородом воздуха в присутствии катализатора. Например, при пропускании смеси паров метанола с воздухом над раскаленной медной проволокой образуется метаналь:



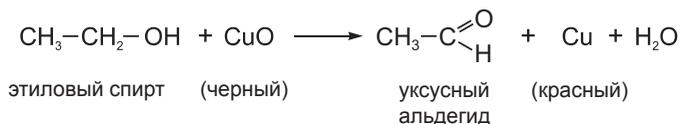
При нагревании этилового спирта с раскаленной медной проволокой образуется этаналь.



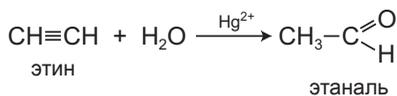
Модели молекулы метаноля



Раскалим спираль, изготовленную из медной проволоки, в пламени спиртовки (наблюдается почернение проволоки в связи с образованием налета оксида меди (II)), затем опустим ее в пробирку с этанолом. Замечаем, что спираль очищается от черного налета и приобретает красный цвет. Повторим операцию несколько раз. **Осторожно** понюхаем содержимое пробирки. При этом ощущается запах незрелых яблок, что объясняется присутствием в растворе уксусного альдегида.



Гидратация алкинов. Обработка ацетилен (этина) водой в условиях реакции Кучерова позволяет получить этаналь:



ОЦЕНИВАНИЕ

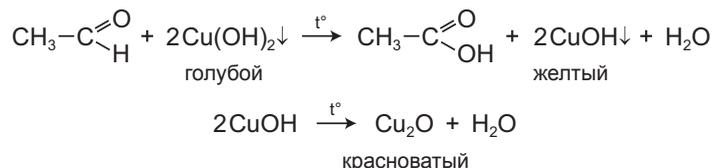
1. Дайте определение понятия *альдегид*.
2. Напишите общую формулу альдегидов. Приведите примеры альдегидов.
3. Напишите электронные и структурные формулы первых двух представителей гомологического ряда альдегидов.
4. Опишите методы получения альдегидов на примере метаноля и этаноля.
5. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения, укажите условия их протекания и назовите полученные продукты:



Укажите тип каждой реакции.

6. Составьте схему получения этаноля из неорганических веществ. Напишите уравнения реакций, укажите условия их протекания.
7. Рассчитайте массу и количество вещества этаноля, который может быть получен из этанола массой 69 г.

б) Реакция окисления гидроксидом меди (II) протекает согласно схеме:



Обе эти реакции протекают с визуальным эффектом: в первой на стенках пробирки образуется зеркальный налет серебра, во второй – сначала осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$ голубого цвета превращается в осадок желтого цвета CuOH , при дальнейшем прокаливании которого образуется осадок красноватого цвета – Cu_2O .

Обе реакции характерны только для веществ, содержащих альдегидную группу, что позволяет применять их для идентификации альдегидов (смотрите *Лабораторный опыт 1*).

Применение. Среди альдегидов наибольшее применение имеют метаналь и этаналь. Это объясняется как доступностью сырья в химической промышленности, так и свойствами, описанными выше.

Метаналь, наряду с фенолом, используют как исходное сырье для получения фенолформальдегидной смолы. При смешивании вязкой массы фенолформальдегидной смолы с древесными опилками (отходы деревообрабатывающей промышленности) получается материал, применяемый в производстве мебели. Подобным образом получают материал с добавками стекла, текстиля, металлической стружки, из которых производят выключатели, электрические розетки, детали компьютеров, телефонов, различные технические детали, устойчивые к повышенным температурам и агрессивным средам. Эти детали обладают прочностью и электроизоляционными свойствами. При растворении фенолформальдегидных смол в ацетоне получают клеи, лаки и краски.



Рис. 1.2. Консервация формалином анатомических препаратов

Большие количества метанала используют для приготовления формалина, который обладает свойством коагулировать белки. Формалин используют для дубления кож и мехов, консервации анатомических препаратов (рис. 1.2), дезинфекции помещений и медицинских инструментов, для обработки семян и т. п.

Этаналь используют как сырье для органического синтеза, в частности – для производства уксусной кислоты.

ЛАБОРАТОРНЫЙ ОПЫТ 1



Окисление альдегидов

Изучите *Правила работы с химическими веществами* (с. 20)

Оборудование: штатив с пробирками, пипетки, держатель для пробирок, спиртовка или газовая горелка.

Реактивы: формалин, растворы CuSO_4 , NaOH , NH_4OH , AgNO_3 .

а) В чистой пробирке смешайте 0,5 мл раствора AgNO_3 и 0,5 мл раствора NaOH . Затем добавьте раствор NH_4OH до растворения осадка. Получили реактив Толленса. К нему добавьте 0,5 мл формалина и нагрейте на слабом пламени спиртовки без встряхивания. При появлении зеркального налета на стенках пробирки прекратите нагревание.

б) Внесите в пробирку три капли формалина, три капли раствора сульфата меди (CuSO_4) и несколько капель раствора щелочи (NaOH), осторожно встряхивайте пробирку до образования голубого осадка (NaOH необходимо взять в избытке). Нагрейте смесь на слабом огне. Можете

наблюдать переход окраски от голубой через желтую к красной. Когда на стенках пробирки появится красноватый зеркальный налет, прекратите нагревание.

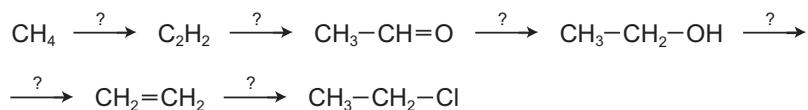
Перенесите в тетрадь и заполните таблицу. Опишите ход работы, зафиксируйте свои наблюдения, напишите уравнения протекающих реакций.

Приборы и реактивы	Ход работы	Наблюдения	Выводы и уравнения реакций

ОЦЕНИВАНИЕ

- Относительные молекулярные массы метанола и метаналь приблизительно одинаковы (32 и 30 соответственно), но эти вещества сильно отличаются по агрегатному состоянию: метанол – жидкость, кипящая при 64°C, а метаналь – газ. Почему?
- Напишите уравнение реакции восстановления известного вам альдегида. Назовите образовавшийся спирт.
- Напишите уравнения реакций окисления этаналь: а) оксидом серебра; б) гидроксидом меди (II). Укажите окислитель и восстановитель в каждом случае.
- Что общего и чем отличаются двойные связи C=C (в алкенах) и C=O (в альдегидах)? Аргументируйте ответ на примере этена и этаналь.
- Какие из утверждений верны?
 - Все альдегиды являются жидкостями.
 - Гидроксид меди (II) применяют для идентификации альдегидов.
 - Альдегиды химически более активны, чем алканы.
 - При восстановлении альдегидов образуются кислоты.
- Выберите соединения, реагирующие с водородом:

а) этанол;	в) этин;	д) метаналь;	ж) пропен.
б) бута-1,3-диен;	г) бензол;	е) бутан;	
- В трех пронумерованных пробирках находятся: а) формалин; б) этанол; в) глицерин. Подберите один реактив, с помощью которого можно определить содержимое каждой пробирки. Укажите визуальный эффект реакций для каждого случая (там, где это возможно).
- Назовите области применения альдегидов: а) муравьиного; б) уксусного.
- Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить превращения:



- Через 1 литр воды пропущен метаналь объемом 11,2 л (н. у.). Рассчитайте массу полученного раствора.
- Рассчитайте массу этанола, необходимого для получения уксусного альдегида количеством вещества 2,5 моль.

Запомните!

Альдегиды:

- генетически связаны со спиртами;
- легко окисляются до кислот;
- могут быть идентифицированы с помощью аммиачного раствора оксида серебра и гидроксидом меди (II);
- используют в органическом синтезе, в производстве смол, клеев, лаков.

Правила работы с химическими веществами



Лабораторные опыты или практические работы выполняйте, надев белый хлопчатобумажный халат (в кармане халата всегда должны находиться чистая ткань из натуральных волокон, коробок спичек).



Соберите волосы, чтобы они не причиняли неудобств при выполнении работы и не загорелись. Запрещается работать в лаборатории одному.



Не пробуйте химические вещества на вкус и не берите их незащищенными руками! Воспользуйтесь специально предназначенными для этого ложечками (для твердых веществ) или пипетками (для жидкостей).



Органические растворители огнеопасны! Эксперимент, в котором необходимо нагревание, требует особой осторожности. Отверстие пробирки не направляйте в лицо себе и своим товарищам.



При сборке прибора проверьте чистоту и целостность (отсутствие трещин) посуды, соответствие пробок диаметру отверстий.



Для эксперимента берите малые количества веществ (до 0,5 г твердых веществ и до 1–2 мл жидких). Прежде чем набрать вещество из склянки, внимательно изучите на ней этикетку.



В жидкость, которую будете нагревать, поместите несколько кусочков фарфора или немного промытого песка для равномерного кипения.



Поверяйте запахи веществ осторожными специальными движениями руки.



Всегда добавляйте кислоту в воду, а не наоборот!



Не выливайте (не высыпайте) остатки реактивов обратно в склянку. Сливайте остатки в специально отведенную для этого посуду.



По окончании работы вымойте посуду, приведите в порядок рабочее место.

Все работы выполняйте с осторожностью и, если необходимо, надевайте защитные очки!



Участники Республиканской олимпиады по химии. Экспериментальный тур (в лаборатории факультета химии и химической технологии Молдавского государственного университета)

1.2. Предельные одноосновные карбоновые кислоты

После изучения этого параграфа вы будете способны:

- давать определение понятию *карбоновые кислоты*;
- описывать состав и строение карбоксильной группы, выводить общую формулу предельных одноосновных карбоновых кислот, узнавать первые гомологи, объяснять их название;
- объяснять методы получения уксусной кислоты;
- характеризовать физические и химические свойства муравьиной и уксусной кислот;
- решать упражнения и задачи по данной теме;
- выводить и иллюстрировать примерами генетическую связь между углеводородами, спиртами, альдегидами и карбоновыми кислотами;
- экспериментально изучать свойства уксусной кислоты.

1.2.1. Общая характеристика. Методы получения

Еще одним классом органических веществ, генетически связанным с альдегидами, являются карбоновые кислоты.



Органические вещества, молекулы которых содержат карбоксильную группу $-\text{COOH}$, связанную с предельным углеводородным радикалом или с атомом водорода, называются **предельными одноосновными кислотами**, или **алкановыми кислотами**.

Гомологический ряд. Предельные одноосновные карбоновые кислоты имеют на один атом кислорода больше, чем альдегиды, из которых они получены. Следовательно, общая формула предельных одноосновных карбоновых кислот представляет собой альдегид ($\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$), к которому добавляется один атом кислорода: $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ ($n \geq 1$). Гомологический ряд алкановых кислот начинается с CH_2O_2 .

В *таблице 1.2* приведены три низшие карбоновые кислоты и одна высшая – $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$, которые являются представителями гомологического ряда предельных карбоновых кислот.

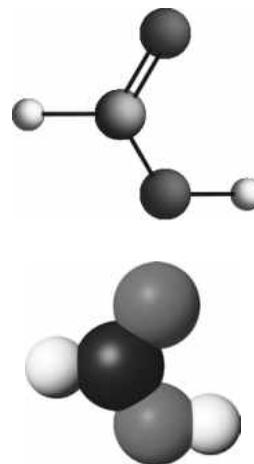
Таблица 1.2. Наиболее важные представители гомологического ряда предельных карбоновых кислот

Формула ($\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$)		Название		$T_{\text{к}}, ^\circ\text{C}$
молекулярная	структурная	систематическое	историческое	
CH_2O_2	$\text{H}-\text{COOH}$	метановая кислота	муравьиная кислота	+101
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	CH_3-COOH	этановая кислота	уксусная кислота	+119
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$	пропановая кислота	пропионовая кислота	+141
$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$	октадекановая кислота	стеариновая кислота	+376

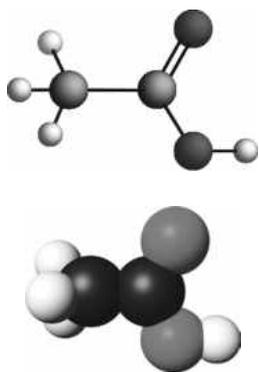


Ключевые понятия

- Карбоновые кислоты
- Алкановые кислоты
- Карбоксильная группа
- Ферментация вина
- Окисление органических соединений



Модели молекулы муравьиной кислоты



Модели молекулы уксусной кислоты

Примечание

Согласно исторической номенклатуре, кислота, выделенная из секреции муравьев, названа **муравьиной кислотой** (от латинского *formica*, что означает «муравей») (НСООН). **Уксусная кислота** (CH₃COOH) названием обязана факту наличия в уксусе (от латинского *acetum* – «уксус»). Соответственно **валериановая кислота** (C₄H₉COOH) была обнаружена в корне растения «валерианы», а **стеариновая** (C₁₇H₃₅COOH) – в стеарине и т. п.

Знаете ли вы?

Процесс получения уксуса был известен египтянам еще в 2000 году до н. э.

Номенклатура. Согласно систематической номенклатуре, названия предельных одноосновных карбоновых кислот могут быть образованы от названия алкана, содержащего такое же количество атомов углерода, с добавлением суффикса **-овая** и слова **кислота**:

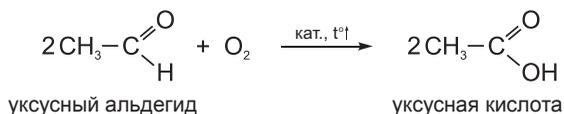
CH ₄ метан	H – COOH <i>метановая кислота</i>	CH ₃ – CH ₃ этан	CH ₃ – COOH <i>этановая кислота</i>
--------------------------	--------------------------------------	---	---

Систематическую номенклатуру используют для всех классов органических веществ; название может быть составлено по формуле и наоборот. Наряду с этим, для карбоновых кислот часто применяют историческую номенклатуру (таблица 1.2).

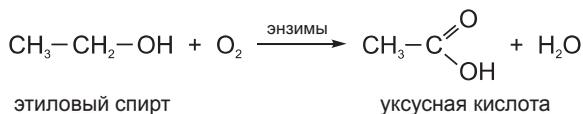
Методы получения. Карбоновые кислоты (в виде солей или других производных) широко распространены в природе, встречаясь, например, в овощах, фруктах. Однако содержание карбоновых кислот в этих продуктах ничтожно мало, поэтому они не могут быть выделены из природных материалов.

Самым выгодным процессом синтеза карбоновых кислот является процесс **окисления**. Все типы углеводородов и классы органических веществ, изученные ранее, могут быть окислены в мягких или более жестких условиях (в зависимости от их строения) с образованием кислот.

1) Окисление альдегидов протекает в мягких условиях (с помощью водного раствора KMnO₄, Cu(OH)₂ или кислородом воздуха в присутствии катализатора). Например:



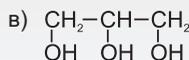
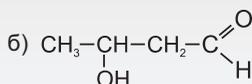
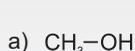
2) Одним из продуктов, способных окисляться с получением уксусной кислоты, является вино. Аэробная ферментация вина протекает под воздействием бактерий, находящихся в воздухе (*Mycoderma aceti*):

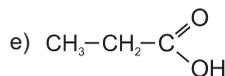
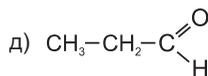
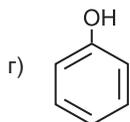


Уксусную кислоту, полученную этим способом, применяют в пищевой промышленности.

ОЦЕНИВАНИЕ

1. Дайте определение карбоновым кислотам. Установите их взаимосвязь с альдегидами. Приведите примеры.
2. Выделите в приведенных формулах веществ функциональные группы и назовите класс органических веществ, к которому принадлежит каждое вещество:



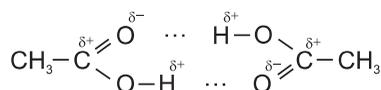


- Определите название класса, к которому принадлежат данные вещества. Для каждого гомологического ряда напишите формулу первого представителя:
 - пропан;
 - пропин;
 - хлорэтан;
 - этаналь;
 - бут-1-ен;
 - этиламин;
 - пропан-1-ол;
 - пропионовая кислота.
- Приведите общую формулу карбоновых кислот. Напишите структурные формулы первых трех представителей гомологического ряда и назовите их по систематической и исторической номенклатуре.
- Изучите все способы получения уксусной кислоты. Какой из них является более выгодным для получения? а) технической уксусной кислоты; б) пищевой уксусной кислоты (техническая уксусная кислота может содержать небольшие количества примесей, вредных для человеческого организма).
- Выберите окислитель, с помощью которого можно превратить этаналь в уксусную кислоту. Какой из окислителей наиболее пригоден для: а) получения кислоты в лаборатории; б) получения кислоты в промышленности; в) идентификации альдегидов? Напишите уравнения реакций.
- Рассчитайте массу уксусной кислоты, полученной при окисления этанала количеством вещества 0,2 моль.
- Рассчитайте объем (н. у.) этена, из которого можно получить этанол, чтобы при последующем его окислении можно было получить уксусную кислоту массой 2 кг.

1.2.2. Свойства и применение карбоновых кислот

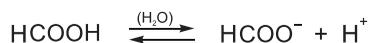
Физические свойства. Первые три представителя гомологического ряда карбоновых кислот – жидкости с резким запахом, растворимые в воде и органических растворителях. С увеличением молекулярной массы кислот возрастает их температура кипения и уменьшается их растворимость в воде (таблица 1.2).

По физическим свойствам кислоты сильно отличаются от соответствующих альдегидов. Например, формальдегид при обычных условиях – газ, а муравьиная кислота – жидкость с высокой температурой кипения. Это объясняется наличием водородных связей, которые возникают между положительно поляризованными атомами водорода группы $-\text{OH}$ и отрицательно поляризованными атомами кислорода группы $>\text{C}=\text{O}$. Как правило, водородные связи возникают между двумя молекулами, образуя ассоциаты, называемые **димерами**:



Химические свойства. Карбоновые кислоты во многом схожи с минеральными кислотами, но значительно слабее них.

1. **Диссоциация.** Растворимые в воде карбоновые кислоты окрашивают лакмус и метилоранж в красный цвет. Они диссоциируют в воде с образованием иона водорода H^+ :



2. **Образование солей.** Карбоновые кислоты, как и минеральные, реагируют с металлами, оксидами металлов, основаниями, солями более слабых кислот, образуя соответствующие соли.

Ключевые понятия

- Водородная связь
- Диссоциация
- Кислотность
- Нейтрализация

Примечание

Соли муравьиной кислоты называются **формиатами** (или метанатами), соли уксусной кислоты – **ацетатами** (или этанатами), пропановой – **пропионатами** (или пропанатами) и т. п.



Рис. 1.3. Муравьиная кислота содержится в выделениях муравьев (а) и присутствует в крапиве (б)

Например:

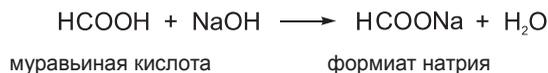


Эта же соль образуется и при взаимодействии уксусной кислоты с оксидом магния:

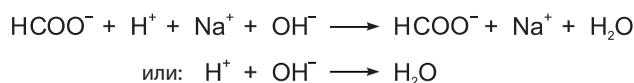


Взаимодействие кислот со щелочами называется **реакцией нейтрализации**.

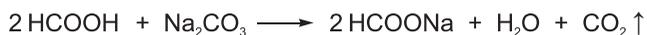
Молекулярное уравнение:



Ионные уравнения:



Карбоновые кислоты вытесняют из минеральных солей только слабые или неустойчивые кислоты:



Нахождение в природе и применение. Муравьиная кислота содержится в выделениях муравьев, в крапиве (рис. 1.3), в еловой хвое. Ее присутствие легко обнаруживается по жжению кожи при укусах муравьев или при касании к крапиве.

Муравьиную кислоту широко применяют для дубления кожи, в производстве красок, синтезе пестицидов и сложных эфиров, применяемых в парфюмерии и кулинарии. В медицине муравьиную кислоту используют как препарат для лечения ревматизма (1,25% раствор). В ветеринарии ее используют как средство в борьбе с заболеваниями пчел. Часто ее применяют для консервирования соков и хранения силоса (корм для скота).

Уксусная кислота содержится в растениях в виде сложных эфиров. 70-80%-ный водный раствор называется **уксусной эссенцией**. Более разбавленный, 3-5% раствор, называемый уксусом, используется в кулинарии как пищевая приправа. Обладая бактерицидными свойствами, уксусная кислота применяется при консервировании грибов, овощей, способствует сохранности силоса. Техническую уксусную кислоту используют для производства ацетатного волокна (искусственный шелк), красителей, лекарственных препаратов, пестицидов и др.

Знаете ли вы?

Глобальное потребление уксусной кислоты в год составляет 3,5 миллиона тонн, а муравьиной кислоты – 200 миллионов.

ЛАБОРАТОРНЫЙ ОПЫТ 2



Изучение свойств уксусной кислоты

Повторите *Правила работы с химическими веществами* (с. 20)

Оборудование: штатив с пробирками, металлический штатив с зажимом, пробка с газоотводной трубкой, ватный тампон, пипетки.

Реактивы: лакмус, 2 гранулы цинка или порошок магния, 8%-ный раствор NaOH, карбонат кальция (мрамор), 3%-ный раствор уксусной кислоты, известковая вода $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

а) Действие на индикатор. В пробирку внесите 0,5 мл раствора уксусной кислоты и 1-2 капли раствора лакмуса. Что наблюдается?

Добавьте в пробирку (по каплям) раствор щелочи (NaOH) до изменения окраски раствора, т. е. до полной нейтрализации кислоты. Какой продукт образовался? Как называется данная реакция?

б) Взаимодействие с металлами (цинком или магнием). В пробирку с 0,5 мл раствора уксусной кислоты поместите гранулу цинка (или лопаточку порошка магния). Что наблюдается?

в) Взаимодействие с карбонатом кальция. Соберите прибор, изображенный на рисунке 1.4. Поместите в пробирку **A** несколько кусочков мрамора, в пробирку **B** поместите немного известковой воды. В пробирку **A** добавьте 0,5 мл раствора уксусной кислоты и быстро закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опустите в известковую воду.

Что наблюдается? Когда газ перестанет выделяться, выньте конец газоотводной трубки из известковой воды.

Перенесите в тетрадь и заполните таблицу. Опишите ход эксперимента, зафиксируйте наблюдения, напишите уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

Приборы и реактивы	Ход работы	Наблюдения	Выводы. Уравнения реакций

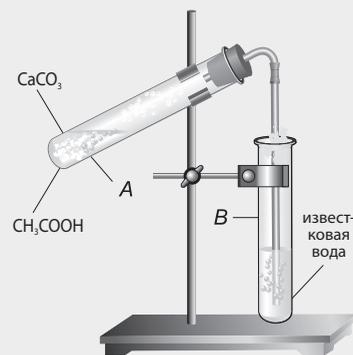


Рис 1.4. Прибор для изучения взаимодействия уксусной кислоты с карбонатом кальция

ОЦЕНИВАНИЕ

1. Даны вещества с одинаковым количеством атомов углерода, но обладающие разными температурами кипения:

- а) этан (-88°C); б) этанол (78°C); в) этаналь (20°C); г) этановая кислота (119°C).

Для каждого вещества напишите структурную формулу, укажите агрегатное состояние и температуру кипения. Установите связь между строением и физическими свойствами этих веществ.

2. Напишите молекулярные и ионные уравнения взаимодействия муравьиной кислоты с:

- а) MgO ; б) NaOH ; в) NaHCO_3 .

3. Для каждой пары веществ установите: а) сходства; б) различия на основании изученных свойств:

- 1) этен и этин; 3) муравьиная и уксусная кислоты;
2) этанол и этаналь; 4) этиловый спирт и уксусная кислота.

4. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- а) этан; б) этин; в) этанол; г) этаналь;
д) этен; е) 2-хлорбутан; ж) фенол; з) муравьиная кислота.

Для каждого вещества напишите по одной характерной реакции.

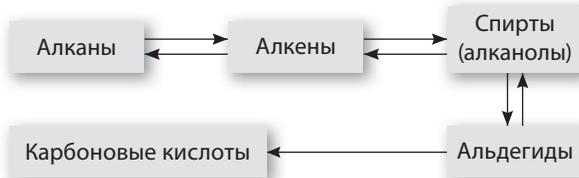
5. Составьте схему превращений, с помощью которой можно получить уксусную кислоту из этена. Рассчитайте массу кислоты, которую можно получить из этена количеством вещества 2,5 моль.

6. Рассчитайте массу ацетата кальция, образовавшегося при обработке карбоната кальция избытком уксусной кислоты, если в результате выделился углекислый газ объемом 3,584 л (н. у.).



Работа в группе

7. Дополните общими формулами и конкретными примерами схему генетической связи между алканами, алкенами, спиртами, альдегидами и одноосновными карбоновыми кислотами:



8. С помощью представителей классов органических веществ, изученных ранее, напишите уравнения реакций: а) присоединения; б) разложения; в) замещения; г) обмена.

Запомните!

Карбоновые кислоты:

- получают окислением органических веществ (спиртов, альдегидов);
- являются относительно слабыми кислотами (по сравнению с минеральными кислотами);
- сходны по свойствам с минеральными кислотами: диссоциация, взаимодействие с основными агентами (металлами, оксидами металлов, основаниями, солями).

ТЕМАТИЧЕСКОЕ ОЦЕНИВАНИЕ

АЛЬДЕГИДЫ И КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Гуманитарный профиль

Время выполнения работы – 30 минут.

- Выберите общую формулу: I – альдегидов; II – предельных одноосновных карбоновых кислот:
 - $C_nH_{2n+2}COOH$
 - $C_nH_{2n}O_2$
 - $C_nH_{2n+1}O_2$
 - $C_nH_{2n}O$
- Уксусная кислота образуется при:
 - гидратации ацетилен; б) окислении этанала;
 - ферментации вина; г) присоединении воды к этилену.
- Закончите уравнения возможных реакций:
 - $HCOOH + Cu \longrightarrow$
 - $CH_3COOH + H_2O \longrightarrow$
 - $CH_3COOH + Na_2CO_3 \longrightarrow$
 - $CH_3CH_2OH + CuO \xrightarrow{t^\circ}$
- Напишите уравнения реакции нейтрализации муравьиной кислоты гидроксидом калия (KOH) в молекулярном и ионном виде.
- Укажите сходства между спиртами и карбоновыми кислотами:
 - первые представители газообразны; б) характерна водородная связь;
 - в водном растворе диссоциируют; г) окисляются на воздухе.
- Рассчитайте массу уксусной кислоты, необходимой для взаимодействия с оксидом магния (MgO) количеством вещества 0,5 моль.

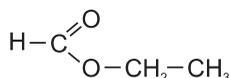
1.3. Сложные эфиры

После изучения этого параграфа вы будете способны:

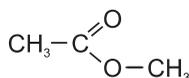
- давать определение понятиям *сложный эфир, реакция этерификации и гидролиза*;
- описывать нахождение в природе, состав, строение и объяснять название сложных эфиров;
- характеризовать химические свойства и приводить примеры применения сложных эфиров;
- оценивать роль сложных эфиров в качестве ароматизаторов для повышения качества продукции;
- выполнять упражнения и решать задачи на основании генетических связей изученных классов.

Общая характеристика. Сложные эфиры являются производными карбоновых кислот.

Общая формула сложных эфиров такая же, как и у карбоновых кислот – $C_nH_{2n}O_2$. Названия сложных эфиров формируются из названий кислот и спиртов, из которых они образованы. Согласно систематической номенклатуре, при составлении названия берут систематическое название спирта, в котором часть слова **-анол** заменяют на **-ил**, затем добавляют название кислоты, в которой часть слова **-вая** заменяют на **-ат**. Например, $CH_3-CO-O-CH_3$ называется **метилэтанойат**. Зачастую используют историческое название – **метилацетат** или **метилвый эфир уксусной кислоты**.

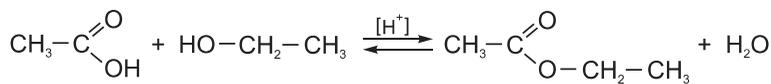


этилметанойат (этилформиат)



метилэтанойат (метилацетат)

Получение. Реакция между карбоновой кислотой и спиртом называется **реакцией этерификации**. Она протекает при нагревании в присутствии катализаторов (сильных кислот) и является обратимой. Например:



этановая кислота

этанол

этилэтанойат

Химическое равновесие реакции смещено вправо (в сторону продуктов реакции, т. е. в сторону образования эфира) и сопровождается отщеплением молекулы воды.

Свойства. Сложные эфиры – это жидкости или твердые вещества, нерастворимые в воде, но растворимые в органических растворителях. Некоторые эфиры обладают приятным запахом, что позволяет использовать их в качестве ароматизаторов.

Самое важное свойство эфиров – это **гидролиз**. С помощью этой реакции из эфиров можно получать соответствующие спирты и кар-



Ключевые понятия

- Сложный эфир
- Этерификация
- Обратимость
- Кислотный гидролиз
- Основной гидролиз
- Ароматизаторы



Аромат груш обусловлен присутствием изоамилацетата ($\text{CH}_3\text{COOC}_5\text{H}_{11}$)



Своим ароматом вишня обязана присутствию амилформиата ($\text{HCOOC}_5\text{H}_{11}$)



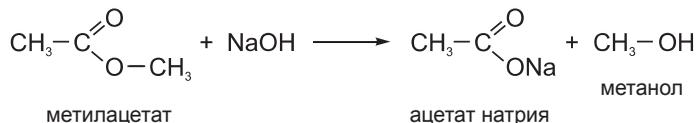
Запах ананаса обусловлен присутствием этилбутаноата ($\text{C}_3\text{H}_7\text{COOC}_2\text{H}_5$)

боновые кислоты. Процесс гидролиза в присутствии сильных кислот является реакцией, обратной реакции этерификации:



Условия смещения химического равновесия реакции вправо в случае гидролиза аналогичны реакции этерификации (связывание одного из продуктов реакции).

Сложные эфиры взаимодействуют и со щелочами (щелочной гидролиз). Например:



Ацетат натрия не взаимодействует с метиловым спиртом и, следовательно, процесс не является обратимым.

Нахождение в природе и применение. Низшие сложные эфиры образуются в ягодах, фруктах и цветах, обуславливая их специфический аромат.

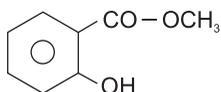
В связи с тем, что различным отраслям промышленности (пищевой, косметической, текстильной и др.) требуются большие количества эфиров, некоторые из них получают из природного сырья путем экстракции. Однако большая их часть получается путем химического синтеза: как ароматизаторы, идентичные натуральным (природным), так и синтетические ароматизаторы, не существующие в природе.

Низшие сложные эфиры (получаемые синтетически) входят в состав различных фруктовых эссенций (грушевой, ананасовой, вишнёвой, яблочной и т. д.). Например, изоамилацетат ($\text{CH}_3\text{COOC}_5\text{H}_{11}$) имеет запах груш, этилбутаноат ($\text{C}_3\text{H}_7\text{COOC}_2\text{H}_5$) – запах ананаса и др. Эссенции применяют как обязательные добавки к косметическим продуктам (таким как кремы, мыло, шампуни) и пищевым продуктам (прохладительным напиткам, пирожным, тортам и пр.).

Представим себе, что фрукты, напитки, пирожные не будут иметь запаха. Уменьшится ли их пищевая ценность? Нет. Эфиры как специфические ароматизаторы необходимы для придания продуктам индивидуальных, не сравнимых друг с другом свойств, что позволяет отличить один продукт от другого.

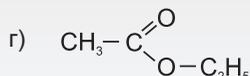
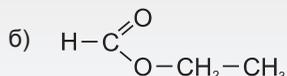
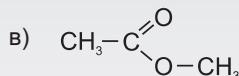
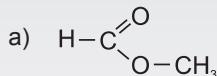


Запах жасмина обусловлен присутствием метилсалицилата



ОЦЕНИВАНИЕ

1. Назовите сложные эфиры:

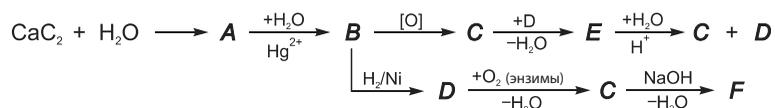


2. Напишите структурные формулы и названия всех изомеров состава $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$.
3. Дайте определение понятию *реакция этерификации*. Напишите уравнения реакций получения эфиров, указанных в предыдущем упражнении.
4. Напишите уравнение реакции гидролиза метилацетата:
- а) взаимодействием с водой в присутствии кислоты;
- б) взаимодействием с водой в присутствии щелочи.
- Укажите в каждом случае тип гидролиза. Чем сходны и чем отличаются эти реакции?



Работа в группе

5. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить превращения (здесь С – кислота):



6. Изучите дома этикетки на различных флаконах, пакетах от соков, упаковках с косметическими препаратами (мыло, кремы, лосьоны, шампуни). Запишите в тетрадях информацию о содержании ароматизаторов согласно схеме: а) *общая* (например, аромат, парфюм, пищевой продукт); б) *источник получения* (натуральный ароматизатор или синтетический); в) *специфичность* (эфир молочной кислоты (в молочных продуктах), изоамилацетат и др.).



Запомните!

- Эфиры являются производными карбоновых кислот с общей формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$.
- Эфиры образуются при взаимодействии карбоновых кислот со спиртами.
- Эфиры подвергаются гидролизу (обратная реакция, реакции этерификации).

ЖИЗНЕННО НЕОБХОДИМЫЕ И ПРОМЫШЛЕННО ВАЖНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА

2.1. Жиры

После изучения этого параграфа вы будете способны:

- объяснять понятия *жир, жирные карбоновые кислоты, мыло, синтетические моющие средства, реакция гидролиза*;
- записывать структурную формулу жиров, описывать распространение их в природе, классифицировать жиры и характеризовать их роль в жизнедеятельности организмов;
- характеризовать химические свойства жиров на примере тристеарина;
- сравнивать экспериментально свойства мыла и синтетических моющих средств;
- оценивать влияние моющих средств на окружающую среду.



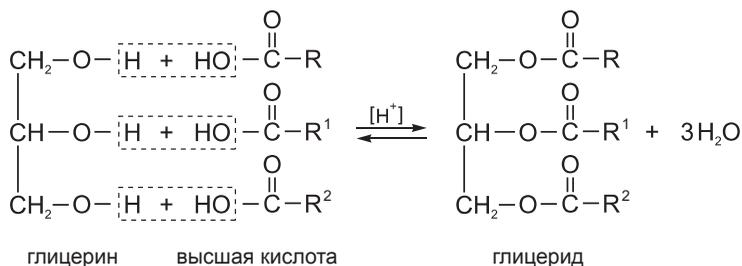
Ключевые понятия

- Глицериды
- Тристеарат глицерина
- Жирные кислоты
- Жиры, масла
- Гидролиз
- Окисление
- Прогоркание

2.1.1. Структура и свойства жиров

Строение и нахождение в природе. Изучая сложные эфиры, мы убедились, что в их образовании принимают участие различные карбоновые кислоты и спирты. Существует еще одна многочисленная группа представителей природных сложных эфиров, образованных различными карбоновыми кислотами и одним многоатомным спиртом *глицерином*. Эти сложные эфиры называются *глицеридами*.

В общем виде реакцию образования сложных эфиров глицерина (глицеридов) можно представить следующим образом:



Как видно из приведенной схемы, глицерин реагирует с тремя молекулами (одинаковых или разных) высших карбоновых кислот, в которых R, R¹, R² – углеводородные радикалы. Для упрощения примем, что R=R¹=R²=C₁₇H₃₅. Кислота C₁₇H₃₅COOH называется *стеариновой* (таблица 1.2, с. 21).

Природные глицериды называют *жирами*, т. к. они являются основным компонентом жиров.

Жиры хорошо известны и широко применяются. Сливочное масло, животный жир (свиной или куриный), растительное масло (подсолнечное, гречишное, оливковое) и многие другие – все они входят в наш ежедневный рацион.



Примечание

Жиры, углеводы и белки являются основными компонентами клеток, отвечая за обмен веществ и защиту организма.

Знаете ли вы?

Коровье молоко содержит около 3,6% жиров, а козье – 4,8%.

По своему происхождению, жиры делятся на **животные** (говяжий, свиной, птичий) и **растительные** (подсолнечное, кукурузное, соевое и др. масла).

Где образуются жиры в природе? В живых организмах они образуются в результате превращений из растительных жиров, которые, в свою очередь, образуются из углекислого газа и воды в результате процесса фотосинтеза.

Жиры представляют собой основной энергетический запас организма. В растениях они главным образом сосредоточены в семенах и плодах (таблица 2.1), а в организме человека и животных – в подкожных слоях и в тканях, предохраняющих внутренние органы.

Таблица 2.1. Содержание жиров в плодах и семенах растений

Растение	Содержание, %	Растение	Содержание, %	Растение	Содержание, %
Какао (бобы)	52	Конопля	33	Кукуруза (зерно)	5,6
Подсолнух (семена)	51	Арбуз (семена)	30	Рис	2,9
Арахис	50	Соя	20	Пшеница	2,7
Оливки	50	Овес	7,2	Рожь	2,5

Многообразие жиров. Исследования показывают, что в состав жиров входят около 200 остатков высших предельных и непредельных карбоновых кислот с неразветвленным углеродным скелетом. Эти кислоты называются **жирными**.

Определенный жир (например, сливочное масло, кукурузное масло, свиной или говяжий жир) представляет собой смесь вышеназванных глицеридов в определенных соотношениях.

Большую часть в составе жиров составляют 3-5 жирных кислот с 16-18 атомами углерода в молекуле, в том числе и стеариновая кислота (C₁₇H₃₅-COOH).

Физические свойства. Жиры – это жидкие и твердые вещества без запаха. Они легче воды и нерастворимы в ней, но хорошо растворимы в неполярных органических растворителях.

Глицериды, в составе которых преобладают остатки непредельных кислот, являются жидкими; жиры, содержащие их, также являются жидкими и называются маслами. А глицериды, в составе которых преобладают остатки предельных кислот, являются твердыми (твердые жиры). Чаще всего жиры животного происхождения твердые, а растительного происхождения – жидкие, хотя бывают и исключения, например – рыбий жир, кокосовое масло.

Глицериды как индивидуальные вещества имеют фиксированную точку плавления. Твердые же жиры имеют более высокие температуры плавления и плавятся в определенном интервале температур, т. к. представляют собой смесь различных глицеридов.

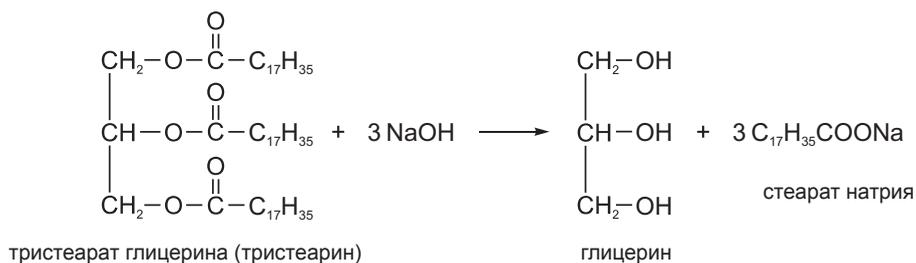
Химические свойства. *Гидролиз.* Глицериды, подобно сложным эфирам, способны к реакции гидролиза. Эта реакция является каталитической и протекает в присутствии кислоты, являясь, как и в случае сложных эфиров, обратимой. Реакция щелочного гидролиза жиров,



ПЬЕР ЭЖЕН МАРСЕЛЕН БЕРТЛО
(1827–1907)

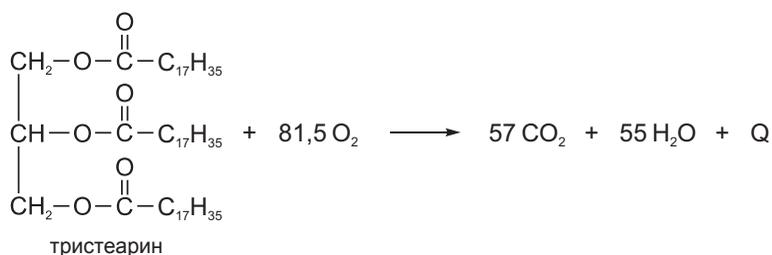
Один из самых известных химиков XIX века. Автор многих органических синтезов, среди которых синтез алканов (из йодалканов, из алкенов), бензола (тримеризацией ацетилена), метанола, формиата натрия, жиров (из глицерина и жирных кислот).

является необратимой, т. к. в результате реакции образуются соли жирных кислот. Например, гидролиз тристеарата глицерина, называемого *тристеарином*, протекает по схеме:



Натриевые или калиевые соли жирных кислот обладают моющим действием, входят в состав мыла и, соответственно, их применяют для его производства.

Окисление. Жиры, аналогично многим органическим соединениям, могут подвергаться частичному или полному окислению. Например, тристеарин ($\text{C}_{57}\text{H}_{110}\text{O}_6$) *горит* в соответствии с уравнением реакции:



Прогоркание жиров. При хранении твердые и особенно жидкие жиры приобретают неприятный запах и вкус (становятся прогорклыми). Это объясняется протеканием химических процессов: а) ферментативным гидролизом с образованием свободных органических кислот; б) самоокислением, приводящим к образованию альдегидов с неприятным запахом; в) полимеризацией. Воздух, свет, тепло и влага способствуют протеканию этих процессов и ускоряют прогоркание, поэтому жиры рекомендуется хранить в темном, прохладном месте и герметично закрытыми (без доступа воздуха). Процесс полимеризации происходит в результате разрыва более слабых связей *(π-связей) в кислотном остатке глицерида.

ОЦЕНИВАНИЕ

1. Что общего и в чем отличие сложных эфиров и глицеридов?
2. Каковы различия между сложными эфирами и жирами?
3. Приведите примеры жиров: а) растительного; б) животного происхождения.
4. Охарактеризуйте глицериды, указав класс соединений, к которому они принадлежат, и нахождение их в природе.
5. Объясните физические свойства жиров. По какой причине твердые жиры плавятся не при определенной фиксированной температуре, а в интервале температур?
6. Укажите факторы, способствующие прогорканию жиров, и предложите способы предотвращения этого процесса.
7. Приведите примеры областей применения жиров и свойства, на которых они основаны.
8. Рассчитайте минимальное количество коровьего молока, концентрация жиров в котором составляет 3,6%, необходимого для получения сливочного масла массой 10 кг.
- *9. Приведите возможные структурные формулы глицерида состава $\text{C}_{57}\text{H}_{104}\text{O}_6$.

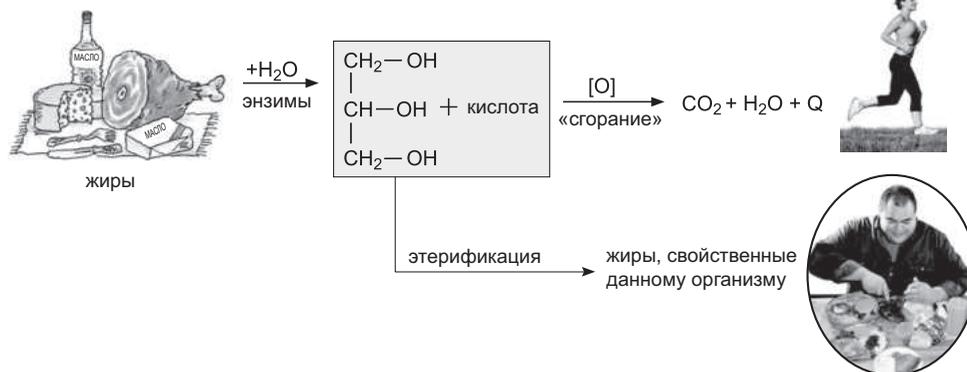
2.1.2. Значение жиров. Мыло и синтетические моющие средства

Применение. Жиры являются одним из основных источников питания организма, будучи в два раза более калорийным продуктом, чем углеводы. Также они широко применяются в производстве мыла, свечей, медицинских и косметических препаратов. Жиры играют важную роль в приготовлении растворов некоторых витаминов, а также для придания продуктам питания особых вкусовых качеств.

Способность жиров участвовать в реакциях полимеризации имеет практическое значение. Благодаря этому процессу тонкий слой подсолнечного, кукурузного, конопляного и других масел со временем «высыхает» на воздухе, образуя эластичную прозрачную пленку, устойчивую к внешним воздействиям (*высыхающие масла*). Это свойство лежит в основе производства масляных красок, олифы, лаков, линолеума.

Биологическая роль жиров. Жиры необходимы организму как источник энергии. Кроме того они принимают участие в процессах, которые лежат в основе жизнедеятельности организма. Наличием жиров в организме объясняется его теплоизоляция.

Попадая в организм с пищей, жиры гидролизуются под воздействием ферментов (липаз), которые содержатся в желудочном и кишечном соках. В желудке протекает кислотный гидролиз, в кишечнике – щелочной. Часть продуктов гидролиза – глицерин и «жирные» кислоты – «сгорает» (постепенное окисление до CO_2 и H_2O) с выделением энергии, необходимой организму. Другая часть вновь взаимодействует (реакция этерификации) и образует жиры, свойственные и необходимые данному организму. Они переносятся кровью в жировые ткани, где накапливаются и являются резервным источником энергии. Таким образом, в организме протекают процессы, отраженные в схеме:



Как видно из приведенной схемы, в организме протекают три жизненно важных процесса:

- ферментативный гидролиз жиров;
- окисление («сгорание») части продуктов гидролиза;
- этерификация оставшихся продуктов гидролиза.

Очень важно понимать, что оба процесса (окисления и этерификации) протекают одновременно. Если при умеренном потреблении жиров в ежедневном рационе мы будем выполнять большую физическую нагрузку, то в организме будет образовываться и накапливаться меньше жиров и наоборот.

Важность жиров для организма. Мы часто слышим призыв исключить из нашего рациона жиры, потому что они вредны, потому что содержат холестерин, ведут к ожирению и т. д. Су-

Примечание

Применение высыхающих масел находит широкое применение в производстве красок и имеет важное значение в живописи. Открытие этих свойств масел в эпоху Возрождения сыграло революционную роль в искусстве. Картины, написанные такими красками, надолго сохраняют свежесть и цвет.

ществуют и другие утверждения, говорящие о жизненной необходимости жиров, т.к. жиры обеспечивают энергией наш организм, поддерживают нужный состав клеточной мембраны, поддерживают осмотическое давление крови, участвуют в передаче нервных импульсов и синтезе некоторых основных гормонов, а также в усвоении витаминов.

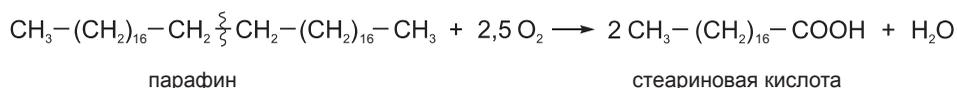
Какой информации верить? – Обеим!

По своей жизнеобеспечивающей роли жиры делятся на *относительно вредные* и *очень нужные*. К вредным относятся насыщенные жиры (твердые), которые содержатся в мясе, масле, молоке, яичном желтке и др. Однако все эти продукты все-таки нельзя полностью исключить из рациона, т. к. они содержат и полезные компоненты (белки, витамины, макро- и микроэлементы). С этой целью пищевая промышленность производит обезжиренные продукты.

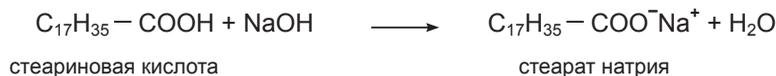
Полезные жиры содержатся в ненасыщенных глицеридах. Это натуральные масла (подсолнечное, оливковое, арахисовое, авокадо, ореховое). Очень важен рыбий жир. Его выпускают как лекарственный препарат (Омега 3+), который предотвращает атеросклероз, сердечно-сосудистые заболевания, а также нормализует метаболический процесс.

Таким образом, рекомендуется снизить в рационе количество продуктов, содержащих насыщенные жиры, и ежедневно употреблять умеренное количество продуктов, содержащих натуральные масла.

Мыло и синтетические моющие средства. Основной компонент *мыла* составляют натриевые или калиевые соли высших жирных кислот. Их можно получить при щелочном гидролизе твердых жиров, а также при окислении высших углеводородов нефти, например $C_{28}-C_{36}$. В последнем случае кислоты получаются по следующей схеме:

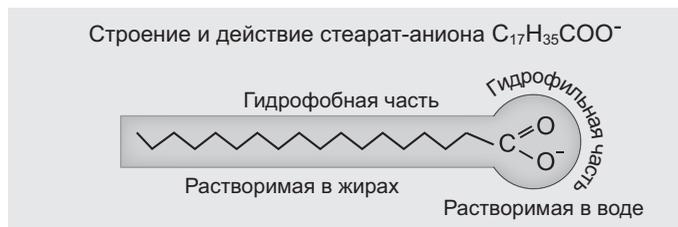


Далее полученные кислоты обрабатывают гидроксидами натрия или калия. Натриевые соли используют для производства *твердого* мыла, калиевые – *жидкого*.



Моющее действие мыла обусловлено строением веществ, входящих в его состав. Каким образом мыло переходит в раствор при стирке тканей?

В водном растворе мыла образуются анионы (например, $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}^-$), которые состоят из двух частей – полярной COO^- , растворимой в воде (вода – полярный растворитель) и являющейся *гидрофильной* частью, и неполярной части ($-\text{C}_{17}\text{H}_{35}$), растворимой в жирах как неполярных растворителях, называемой *гидрофобной*. Такие вещества называются *поверхностно-активными* (ПАВ).



При стирке в капельки жира, находящиеся на ткани в результате загрязнения, проникают неполярные концы молекул мыла, в результате чего жировая капля оказывается окруженной полярными группами с отрицательным зарядом COO^- . Вследствие взаимного отталкивания

масляные капельки дробятся, образуя водно-щелочную эмульсию. Таким образом жир переходит в раствор (рис. 2.1, а, б, в).

Знаете ли вы?
 Еще в Античные времена (I век до н. э.) известный римский историк и философ Плиний Старший описал процесс получения мыла при обработке золой животных жиров.

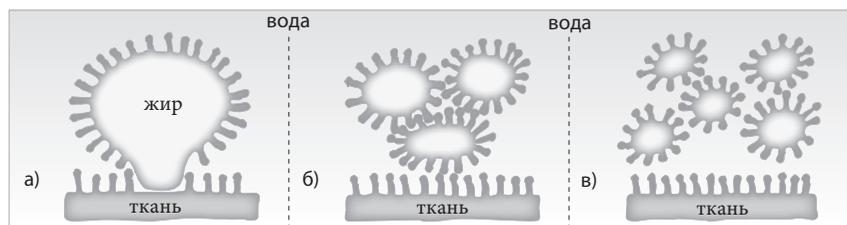
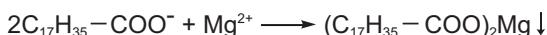
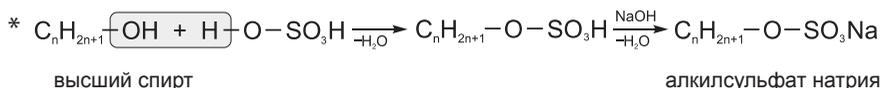


Рис. 2.1. Механизм моющего действия мыла: а → б → в

Моющее действие мыла снижается в жесткой воде вследствие образования нерастворимых солей жирных кислот с ионами кальция и магния:



Синтетические моющие средства (СМС), в отличие от мыла, являются более эффективными при стирке. Их основным компонентом являются соли алкилсульфоновых кислот. Они, подобно мылу, имеют гидрофобно-гидрофильное строение и обладают моющей способностью, но не образуют осадка в жесткой воде. Соли алкилсульфатов (C₁₂—C₁₈) образуются по схеме:

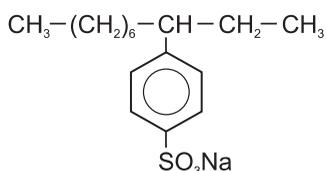


Синтетические моющие средства имеют ряд преимуществ по сравнению с растворами мыла: они имеют нейтральную среду; пригодны для стирки в жесткой и холодной воде.

Охрана окружающей среды от загрязнения синтетическими моющими средствами. Ежедневное применение больших количеств моющих средств в промышленности и домашнем хозяйстве приводит к опасному загрязнению окружающей среды. Сточные воды, образуемые в результате использования моющих средств, попадают в реки, водоемы, почву, что в конечном счете отравляет живые организмы. Следует отметить, что моющие средства, наряду с поверхностно-активными веществами, содержат и другие компоненты (ароматизаторы, эмульгаторы, отбеливатели), которые в больших количествах оказывают негативное воздействие на живые организмы, вызывая различные заболевания, такие как астма, хронические аллергии, лечить которые довольно трудно. Все это указывает на необходимость соблюдения ряда условий, при которых окружающая среда оставалась бы максимально экологически чистой:

- воду после стирки и мытья следует сливать в специально предназначенные для этого сливные емкости;
- необходимо синтезировать новые типы моющих средств, способных к биологическому разложению (разложение моющих средств в природных условиях под воздействием микроорганизмов).

Одно из таких веществ, способное к биологическому разложению, имеет формулу:



ОЦЕНИВАНИЕ

1. Объясните биологическую роль жиров. В чем смысл выражения: *калорийность жиров*?
2. Используя тристеарин в качестве примера, напишите уравнения реакций гидролиза, окисления и этерификации, которые протекают в организме. Укажите значимость каждого процесса.
3. Что собой представляют поверхностно-активные вещества? Объясните механизм расщепления жиров при стирке и мытье.
4. Изучите информацию на упаковках мыла и моющих средств, применяемых вами дома. Как они называются, какие вещества входят в их состав и каковы рекомендации по их применению?
5. Известно, что при окислении 1 г жира выделяется около 40 кДж энергии. Рассчитайте энергетическую ценность приведенных ниже природных продуктов, содержащих жиры (в кДж):
а) 50 г арахиса; б) 75 г пшеницы; в) 40 г семян подсолнуха.
Воспользуйтесь данными *таблицы 2.1*.
6. Какие из приведенных продуктов представляют большую энергетическую ценность для организма?
а) 4 г сои или 40 г ржи; б) 50 г арахиса или 300 г пшеницы; в) 100 г овса или 450 г риса.
7. Назовите реакции, в результате которых жир расщепляется с выделением энергии. Рассчитайте дневную норму потребления жиров для учащегося, если для данного возраста дневная энергетическая норма составляет 3800 кДж (1 г жира дает около 40 кДж энергии).

Запомните!

Жиры:

- являются сложными эфирами высших карбоновых кислот и глицерина.
- твердые жиры образованы преимущественно предельными кислотами, жидкие – непредельными кислотами.
- гидролизуются с образованием глицерина и жирных кислот.
- являются основным энергетическим источником организма.

Мыло и синтетические моющие средства являются солями высших карбоновых кислот.

ЛАБОРАТОРНЫЙ ОПЫТ 3



Изучение свойств мыла и синтетических моющих средств (СМС)

Повторите *Правила работы с химическими веществами* (с. 20)**Оборудование:** штатив с пробирками, пипетки, держатель для пробирок, спиртовка или газовая горелка.**Реактивы:** кусочек мыла (~ 0,2 г), жидкое или твердое синтетическое моющее средство (~ 0,2 г), раствор соли кальция, масло (жир), дистиллированная вода, лакмус, водопроводная вода.

1. Приготовление раствора мыла и СМС

Опустите в пробирку кусочек мыла, влейте 3 мл дистиллированной воды. При равномерном помешивании нагрейте пробирку в пламени спиртовки до полного растворения мыла. В другую пробирку поместите СМС, долейте 3 мл дистиллированной воды, осторожно перемешайте. Изучите оба раствора. Что наблюдается? В какой пробирке растворение протекает легче? Почему?

2. Изучение свойств мыла и СМС

1) Внесите в пробирку 2-3 капли приготовленного раствора мыла и добавьте к нему одну каплю раствора лакмуса. Что наблюдается? Какова реакция среды?

2) Распределите раствор мыла по трем пробиркам (около 1 мл в каждую).

В первую добавьте несколько капель соли кальция, во вторую долейте около 2 мл водопроводной воды, в третью – каплю масла. Аккуратно встряхните содержимое всех пробирок.

Повторите аналогичные операции, используя раствор СМС. Что наблюдается?

Сравните свойства раствора мыла и раствора СМС. Сделайте выводы.

Перенесите в тетрадь и заполните таблицу.

Приборы и реактивы	Ход работы	Наблюдения	Выводы. Уравнения реакций

2.2. Углеводы (сахариды)

После изучения этого параграфа, вы будете способны:

- объяснять понятия *углевод, моносахарид, дисахарид, полисахарид*;
- описывать процесс фотосинтеза, *реакцию поликонденсации;
- характеризовать состав, линейное строение глюкозы и фруктозы, их образование, распространение в природе, доказывать свойства глюкозы и характеризовать области ее применения;
- описывать дисахариды на примере сахарозы;
- сравнивать полисахариды, крахмал и целлюлозу по составу, нахождению в природе, физическим и химическим свойствам, областям применения, питательной ценности;
- * исследовать экспериментально свойства углеводов, идентифицировать глюкозу и крахмал.

Углеводы (сахара) являются одним из самых распространенных классов природных веществ – они составляют около 80% всей растительной массы. Глюкоза, фруктоза, сахароза, крахмал, целлюлоза – все эти вещества относятся к классу углеводов.

Одни из них составляют основу продуктов питания, другие являются строительным материалом, третьи – сырьем в производстве волокон, взрывчатых веществ, медицинских препаратов, бумаги и пр.

Наряду с белками, углеводы принимают участие в обмене веществ в организмах человека и животных, являясь источником энергии.

В зависимости от строения, углеводы можно разделить на две группы: *простые сахара* (или *моносахариды*) и *сложные сахара* (или *полисахариды*).



Сахариды входят в состав фруктов и ягод



Название «углеводы» связано с общей формулой $C_nH_{2n}O_n$ или $C_n(H_2O)_n$, которой отвечают представители данного класса. Название *сахариды* (или *глициды*) обусловлено их сладким вкусом (лат. *saccharum* – сахар, *glycos* – сладкий).

Химики чаще всего пользуются названиями, происходящими от формулы гидрата углерода $C_n(H_2O)_n$, биологи же обычно употребляют названия, связанные с их вкусовыми качествами – *сахариды* (или *глициды*). Однако эти названия являются условными. Существуют углеводы (их не так много), которые не соответствуют общей формуле $C_n(H_2O)_n$, и в то же время некоторые представители других классов веществ подходят под такую же общую формулу, например метаналь (CH_2O), уксусная кислота ($C_2H_4O_2$). Не точными являются и названия *сахара* и *глициды*, т.к. целлюлоза, крахмал и некоторые другие вещества этого класса не обладают сладким вкусом. Более того, известны вещества, обладающие сладким вкусом, но относящиеся к другим классам (например, этандиол, глицерин).

Примечание

Если капнуть 2-3 капли концентрированной серной кислоты на кусочек сахара, то можно наблюдать обугливание сахара, которое протекает по схеме:



Моносахаридами называют вещества, не способные гидролизаться, в то время как полисахариды при гидролизе превращаются в моносахариды.

Главными представителями моносахаридов являются *глюкоза*, *фруктоза*. Молекулы глюкозы и фруктозы состоят из шести атомов углерода и являются представителями *гексоз* (от греческого *hexa* – шесть).

2.2.1. Глюкоза

Физические свойства. Глюкоза представляет собой белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде, сладкое на вкус. Растворимость глюкозы обусловлена наличием гидроксильных групп $-OH$, благодаря которым образуется водородная связь.

Определение строения. Молекулярная формула глюкозы $C_6H_{12}O_6$. Структурная формула глюкозы была установлена с помощью реакций, приведенных в *таблице 2.2*.

Ключевые понятия

- Глюкоза
- Моносахарид
- Альдегидоспирт
- Спиртовое брожение
- Фотосинтез
- Фруктоза

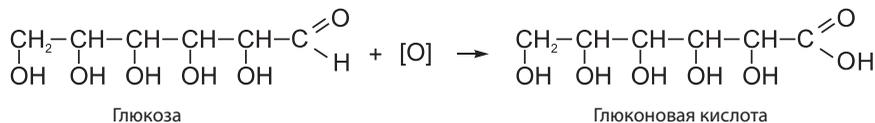
Таблица 2.2. *Опыты, доказывающие строение глюкозы*

Опыт	Результат	Выводы
1. Нагревание водного раствора глюкозы с аммиачным раствором оксида серебра (реактивом Толленса)	Наблюдается появление зеркального налета на стенках пробирки	Молекула глюкозы содержит альдегидную группу $C-C-C-C-C-C \begin{matrix} O \\ // \\ H \end{matrix}$
2. Встряхивание осадка $Cu(OH)_2$ с раствором глюкозы	Наблюдается растворение осадка $Cu(OH)_2$ и раствор приобретает ярко-синее окрашивание	Глюкоза является многоатомным спиртом. Сколько гидроксильных групп ($-OH$) содержит молекула глюкозы?
*3. Этерификация глюкозы ацетилхлоридом (CH_3COCl)	На 1 моль глюкозы расходуется 5 моль ацетилхлорида	Молекула глюкозы содержит 5 групп $-OH$. Ее структурная формула: $\begin{matrix} CH_2 & -CH & -CH & -CH & -CH & -C \\ & & & & & // \\ OH & OH & OH & OH & OH & H \end{matrix}$

Опыты, приведенные в указанной таблице, свидетельствуют о том, что глюкоза относится к веществам со смешанными функциями – она одновременно относится и к классу альдегидов, и к классу многоатомных спиртов (альдегидоспирт). Альдегидная группа может быть

расположена только в начале или в конце цепи, а гидроксильные группы (-OH) – по одной у каждого из оставшихся пяти атомов углерода. Один и тот же атом углерода не может быть связан с двумя гидроксильными группами.

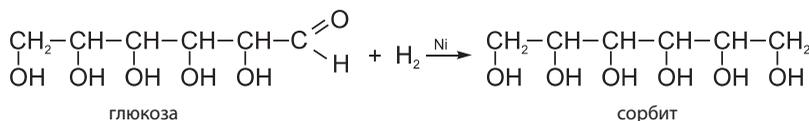
Химические свойства. Некоторые свойства глюкозы были рассмотрены при установлении ее строения (таблица 2.2). Глюкоза обладает двойственным характером (ей присущи свойства альдегидов и многоатомных спиртов). Как *альдегид* глюкоза проявляет свойства окислителя и восстановителя. В мягких условиях она окисляется, превращаясь в глюконовую кислоту:



Кальциевая соль глюконовой кислоты широко используется в медицине под названием *глюконат кальция* (противовоспалительный и антиаллергический препарат).

Реакция окисления глюкозы аммиачным раствором оксида серебра (реактив Толленса) лежит в основе производства зеркал и стеклянных новогодних игрушек.

При восстановлении глюкозы образуется шестиатомный спирт – *сорбит*:



Сорбит используется в качестве исходного сырья в производстве витамина С.

Наиболее важными являются превращения глюкозы в присутствии ферментов. Существует несколько видов ферментативного превращения (брожения) глюкозы (спиртовое, молочнокислое, маслянокислое, лимоннокислое и др.), которые протекают в присутствии определенных ферментов.

Спиртовое брожение:



Фотосинтез можно назвать уникальным природным процессом образования органических веществ из неорганических. Оксид углерода (IV), принимающий участие в фотосинтезе, является продуктом нашей жизнедеятельности, который выбрасывается в окружающую среду. Фотосинтез выполняет три жизненно важные функции:

а) синтезирует органические вещества; б) очищает атмосферу; в) генерирует кислород.

По химизму фотосинтез является очень сложным процессом, который протекает через множество стадий (как параллельных, так и последовательных), с участием большого числа промежуточных продуктов и в присутствии ряда катализаторов. Несмотря на многочисленные исследования, процесс фотосинтеза до сих пор не удается осуществить в лабораторных условиях. Исследования показывают, что конечными продуктами фотосинтеза, наряду с углеводами, являются жиры (липиды) и белки.

Процесс фотосинтеза протекает под действием света в целом ряде организмов (высшие растения, водоросли, некоторые ферменты). Обобщенное уравнение фотосинтеза можно представить в виде схемы:



В данной схеме вода и кислород приведены условно. Высшие растения и водоросли усваивают CO_2 и H_2O , в то время как некоторые ферменты поглощают CO_2 и H_2S , а вместо кислорода выделяют другие продукты. На рисунке 2.4 (с. 45) представлена схема круговорота оксида углерода (IV) и кислорода в природе.

Выполните!

Напишите уравнения реакции окисления глюкозы аммиачным раствором оксида серебра и гидроксидом меди (II).

Вспомните!

Процесс образования углеводов в зеленых листьях растений из CO_2 и H_2O под воздействием тепла и света называется *фотосинтезом*.

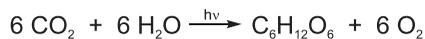
Примечание

Часть глюкозы, которая сразу не расходуется в организме, под действием ферментов подвергается различным превращениям, образуя гликоген (животный крахмал), белки и жиры, свойственные данному организму. Поэтому, чтобы предотвратить ожирение, следует уменьшить количество сладостей в пищевом рационе.

Знаете ли вы?

Все внутренние органы потребляют как источник энергии жиры, углеводы и белки. Исключением является человеческий мозг – он потребляет только глюкозу. Таким образом, наша ежедневная пища должна содержать глюкозу для нормальной умственной деятельности.

Распространение в природе и получение. Глюкоза образуется в природе в процессе *фотосинтеза*. Суммарное уравнение этого процесса имеет вид:



В природе глюкоза содержится во всех органах растения – корнях, стволе, листьях, плодах. Значительные количества глюкозы содержатся в винограде, ягодах, фруктах. Выделение глюкозы из соков экономически невыгодно. В промышленности ее получают гидролизом крахмала и целлюлозы, которые являются природными высокомолекулярными веществами, молекулы которых состоят из остатков глюкозы. Уравнение реакции приведено на *странице 44*.

Биологическая роль и промышленное значение. Живые организмы не вырабатывают углеводов, они получают их с пищей. Мы уже отмечали, что глюкоза является одним из основных источников энергии для живых организмов. Она попадает в организм как в свободном, так и в связанном виде в составе крахмала, который в больших количествах содержится в картофеле, хлебе, рисе и пр.

В организме крахмал гидролизует под воздействием ферментов, находящихся в желудке и кишечнике. Хорошо растворимая в воде глюкоза, проникая сквозь стенки кишечника, попадает в кровь и разносится кровотоком по всему организму. В клетках часть глюкозы «сгорает» (окисляется), выделяя энергию для жизнедеятельности организма.

Процесс окисления глюкозы протекает согласно уравнению:



Глюкоза является обязательным компонентом крови, но ее концентрация в крови должна находиться в пределах 0,07-0,11%. Если содержание глюкозы в крови превышает допустимый предел, нарушается обмен сахаров в организме и развивается заболевание – *сахарный диабет*.

Будучи легко усваиваемым продуктом и хорошим поставщиком энергии, глюкоза широко применяется в медицине для подкрепления истощенного организма. Ее используют для приготовления многих лекарственных препаратов, таких как: глюконат кальция, витамин С, сорбит. В пищевой промышленности ее применяют для приготовления мармелада, печенья, соков, варений и пр.

Поскольку глюкоза проявляет себя как хороший восстановитель, она применяется в производстве серебряных зеркал, при окраске и набивке тканей.

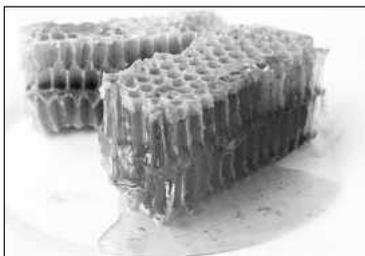
2.2.2. Фруктоза

Фруктоза, наряду с другими углеводами, образуется в процессе фотосинтеза. Она находится во фруктах, винограде, пчелином меде. Фруктоза представляет собой кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде, в 1,5 раза слаще сахара и в три раза слаще глюкозы.

Фруктоза, в отличие от глюкозы, легче усваивается организмом, в связи с тем, что для ее усвоения не требуется инсулин (гормон), на основании чего ее рекомендуют больным сахарным диабетом. Глюкоза и фруктоза в равных количествах входят в состав пчелиного меда и составляют его основную часть.

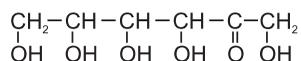
Так как молекулярная формула фруктозы такая же, как и у глюкозы ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$), то из этого следует, что они являются изомерами.

*При установлении строения фруктозы были использованы те же методы, что и при установлении структуры глюкозы (смотрите *таблицу 2.2*). В отличие от глюкозы, фруктоза не вступает в реакции, харак-



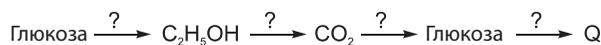
Мед содержит глюкозу и фруктозу в равных количествах

терные для альдегидов, но, подобно глюкозе, она обладает свойствами многоатомных спиртов. Также молекула фруктозы содержит в своем составе карбонильную (кетонную) группу. Структурная формула фруктозы имеет вид:



ОЦЕНИВАНИЕ

1. На основании наблюдений из повседневной жизни опишите распространение в природе и значение углеводов.
2. Каково происхождение названий «углеводы», «сахариды», «глициды»? Насколько они соответствуют строению этих веществ?
3. Почему глюкоза и фруктоза хорошо растворимы в воде? Сравните глюкозу и фруктозу с гексанолом, который не растворим в воде. Напишите их структурные формулы.
4. Опишите опыты, которые подтверждают строение глюкозы как: а) альдегида; б) пятиатомного спирта.
- *5. Напишите структурные формулы глюкозы (I) и фруктозы (II). Укажите, какая из этих гексоз:
 - а) хорошо растворима в воде;
 - б) сладка на вкус;
 - в) представляет собой твердое бесцветное кристаллическое вещество;
 - г) окисляется в мягких условиях с образованием глюконовой кислоты;
 - д) восстанавливается, образуя сорбит;
 - е) дает реакцию «серебряного зеркала»;
 - ж) используется в качестве источника энергии.
 Там, где это возможно, напишите уравнения реакций.
6. Предложите один общий реагент, с помощью которого можно идентифицировать глюкозу и как альдегид, и как многоатомный спирт. Напишите схематично уравнения реакций и укажите условия их протекания.
7. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



Укажите условия протекания этих реакций в природе. Назовите тип каждого превращения.

8. Рассчитайте массу этилового спирта, полученного при брожении глюкозы: а) массой 1 кг; б) количеством вещества 3 моль.
9. При окислении глюкозы массой 1 г выделяется 17,6 кДж энергии. Рассчитайте энергетическую ценность виноградного сока массой 200 г, который содержит 20% глюкозы.
- *10. При восстановлении смеси глюкозы и фруктозы образовался сорбит массой 182 г. При нагревании такой же массы смеси с гидроксидом меди (II) образуется оксид меди (I) массой 86,4 г. Рассчитайте массовые доли компонентов в исходной смеси.
11. Рассчитайте массу глюконовой кислоты, которая может быть получена из глюкозы количеством вещества 2 моль.
- *12. Рассчитайте массу гидроксида кальция, необходимого для полного поглощения углекислого газа, образуемого при спиртовом брожении глюкозы массой 10 кг, содержащей 5% примесей.

Запомните!

- Глюкоза и фруктоза являются изомерными моносахаридами с общей формулой $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.
- Глюкоза и фруктоза образуются в процессе фотосинтеза.
- Оба вещества являются многоатомными спиртами, однако глюкоза обладает свойствами альдегидов, а фруктоза относится к кетонам.
- Глюкоза и фруктоза проявляют свойства многоатомных спиртов и карбонильных соединений.

Ключевые понятия

- Сахароза
- Сахар-рафинад
- Дисахарид
- Гидролиз

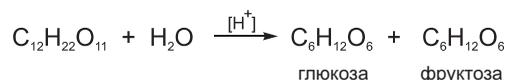
2.2.3. Сахароза

Физические свойства и распространение в природе. Сахароза (пищевой сахар) представляет собой кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде, сладкое на вкус, плавящееся при 160 °С. Если нагреть ее до температуры 180 °С и резко охладить, то сахароза превращается в аморфную массу, похожую на карамель.

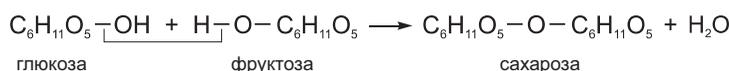
В природе сахароза содержится в моркови, незрелой кукурузе, листьях и семенах многих растений, во фруктах (абрикосах, персиках, грушах), березовом, пальмовом и кленовом соках. Значительные количества сахарозы (15-20%) содержатся в свекловом и тростниковом соках, из которых ее извлекают.

Строение и химические свойства. Молекулярная формула сахарозы – C₁₂H₂₂O₁₁. Ее строение можно определить теми же методами, какими определяли строение глюкозы и фруктозы.

При гидролизе сахарозы образуются два моносахарида – глюкоза и фруктоза. Следовательно, сахароза является дисахаридом, состоящим из остатков глюкозы и фруктозы:



Молекулу сахарозы можно представить как простой эфир, образованный молекулами глюкозы и фруктозы (с выделением воды):



Промышленное производство. В Республике Молдова сахарозу получают из сахарной свеклы, выращиваемой на больших площадях центрального и северного регионов страны. Заводы по переработке сахарной свеклы были построены в Дрокии, Глодень, Фэлешть, Дондюшень, Купчинь и др.

Технология переработки свеклы начинается с ее мытья и измельчения. Затем следует противоточная экстракция сахарозы теплой водой (80 °С) и очистка полученного раствора от примесей. Для этого его обрабатывают известковым молоком. При этом осаждаются нерастворимые кальциевые соли фосфорной, щавелевой, лимонной кислот, а вместе с ними осаждаются и белки. При этом сахароза образует сахараты кальция, частично растворимые в холодной воде. Для выделения сахарозы из этих солей через раствор пропускают углекислый газ. Образующий осадок карбоната кальция отфильтровывают, затем раствор сахарозы выпаривают в вакууме. После охлаждения выпавшие кристаллы отделяют на центрифуге. Так получают сахар-сырец. Он слегка окрашен в желтый цвет. Для последующей очистки его снова растворяют в воде, обрабатывают активированным углем, снова выпаривают в вакууме и отделяют кристаллы на центрифуге. Так получают сахар-рафинад.

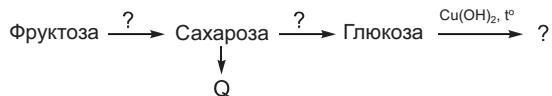
Применение. Сахароза – очень важный продукт питания. Ее биологическая роль подобна роли глюкозы и фруктозы (продукты ее гидролиза). Производные сахарозы используют в качестве пластификаторов в производстве пластмасс. Также сахароза применяется в производстве некоторых медикаментов, капель и сиропов для детей.

ОЦЕНИВАНИЕ

1. Дайте общую характеристику сахарозы по плану: а) молекулярная формула; б) распространение в природе; в) растворимость в воде; г) температура плавления.

2. Укажите сходства и различия между: а) сахарозой и глюкозой; б) сахарозой и фруктозой; в) сахарозой и глицерином; *г) сахарозой и диэтиловым эфиром.

3. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить превращения:



*4. В молекуле какого углевода содержание углерода наибольшее: а) глюкоза; б) фруктоза; в) сахароза?

5. Рассчитайте массу сахарозы, которую можно получить из 50 т сахарной свеклы, содержащей 15% сахарозы.

Запомните!

- Сахароза (пищевой сахар) – это дисахарид, имеющий общую формулу $C_{12}H_{22}O_{11}$.
- При гидролизе сахарозы образуются глюкоза и фруктоза.
- В промышленности сахарозу получают из сахарной свеклы и сахарного тростника.

2.2.4. Крахмал

Крахмал – это природный полимер, образующийся в зеленых листьях растений в результате фотосинтеза. Он широко распространен в природе, являясь основным резервным углеводом растений. Значительное количество крахмала содержится в рисе, кукурузе, картофеле (рис. 2.2).

Строение и свойства. Крахмал представляет собой белый порошок, малорастворимый в воде, похожий на пшеничную муку. В горячей воде он набухает, образуя коллоидный раствор, называемый *крахмальным клейстером*.

Если капнуть несколько капель раствора йода (*йодная настойка, разбавленная в десять раз*) на свежий срез картофеля, то наблюдается синяя окраска. Данная реакция является качественной на йод и используется в аналитической химии для его идентификации.

Если нагреть небольшое количество крахмального клейстера с осадком гидроксида меди (II), то появления красного окрашивания оксида меди (I) (Cu_2O) не будет наблюдаться, что свидетельствует о том, что в крахмале нет свободных альдегидных групп.

Будучи полисахаридом, крахмал должен подвергаться гидролизу, как и сахароза.

Ключевые понятия

- Крахмал
- Гликоген
- Полисахарид
- Гидролиз
- Декстрины
- Фотосинтез

Окрашивание крахмала йодной настойкой

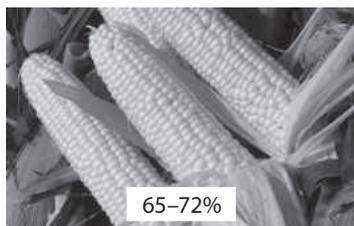
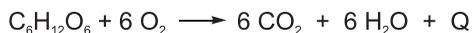


Рис. 2.2. Содержание крахмала в рисе, кукурузе, картофеле

Биологическая роль. Крахмал также является одним из основных источников энергии организма человека и животных. Попадая с пищей в организм, крахмал подвергается ферментативному гидролизу и превращается в глюкозу. Она проникает в клетки и частично расходуется на энергетические потребности организма согласно схеме:



Оставшаяся часть глюкозы вновь полимеризуется, образуя гликоген с той же молекулярной формулой, что и у крахмала ($C_6H_{10}O_5)_n$, но более разветвленной структурой по сравнению с крахмалом.

Гликоген представляет собой резервный источник энергии, используемый в промежутках между приемами пищи и при физических усиленных нагрузках на организм. Он потребляется так же, как и крахмал.

Гликоген находится в печени и мышцах.

Если содержание гликогена превышает 50-60 г на 1 кг массы тела, синтез его в организме прекращается и остаток глюкозы превращается в жир.

Углеводы являются аккумуляторами и поставщиками солнечной энергии. На рисунке 2.4 показан круговорот углекислого газа и кислорода в природе.

Применение. Крахмал – один из основных продуктов питания. Продукты гидролиза крахмала (декстрины и глюкоза) усваиваются очень легко, поэтому при приготовлении разных блюд из картофеля, кукурузы, злаковых используется термическая обработка (нагревание, варка, жарка, выпечка), при которой крахмал гидролизуется. Появление румяной корочки на хлебе или жареной картошке свидетельствует об образовании клейких декстринов.

Из крахмала получают глюкозу, декстрины, используемые для приготовления сладостей, мармелада, желе, тортов, а также для изготовления клеев, используемых для проклейки бумаги, картона. Большое количество крахмала используется в текстильной промышленности для пропитки тканей и при их окрашивании. Крахмал необходим в производстве спичек (как загуститель). В фармакологии крахмал применяют для приготовления паст, таблеток и пр.

Получение. Крахмал извлекают из картофеля и кукурузы. Исходное сырье измельчают, помещают на сита и обильно промывают водой. Гранулы крахмала, влекомые водным потоком, проходят сквозь сито и оседают на дно. После промывания крахмал отделяют от воды и высушивают при пониженном давлении.

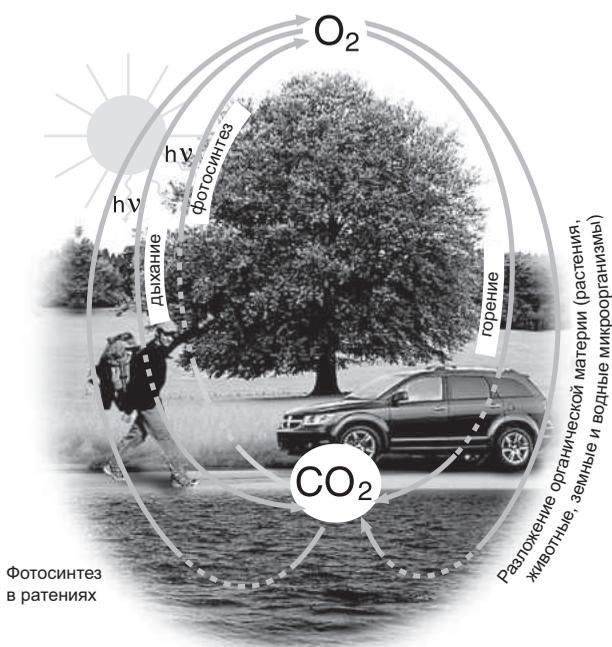
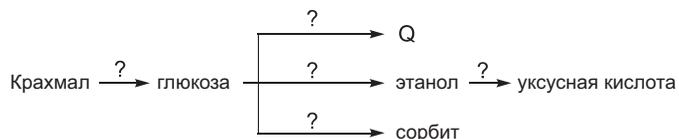


Рис. 2.4. Круговорот оксида углерода (IV) и кислорода в природе

ОЦЕНИВАНИЕ

1. Охарактеризуйте крахмал по плану: а) распространение в природе; б) молекулярная формула; в) физические свойства.
2. Напишите уравнение реакции гидролиза крахмала с образованием глюкозы. В формуле макромолекулы покажите элементарное звено и кислородный мостик.
3. Чем отличается процесс гидролиза крахмала от гидролиза сахарозы?
4. С какой целью картофель подвергают тепловой обработке?

5. Укажите сходства и различия между:
 а) глюкозой и крахмалом; б) крахмалом и сахарозой; в) крахмалом и полиэтиленом.
 6. Объясните, почему подмерзший картофель имеет сладковатый вкус?
 7. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения. Укажите условия их протекания:



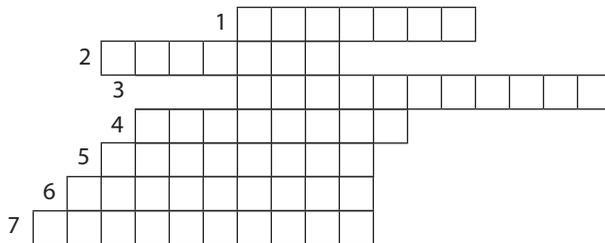
Назовите химические процессы.

8. При глажении накрахмаленного белья на его поверхности образуется плёнка. Объясните этот процесс. С какой целью белье крахмалят и гладят?
 9. Дайте определение фотосинтеза. Как образуется крахмал в клубнях картофеля, находящихся в почве, где нет условий для фотосинтеза?
 10. В трех пробирках без этикеток находятся глюкоза, сахароза, крахмал. Предложите схему определения содержимого каждой пробирки.
 11. Рассчитайте массу глюкозы, которую можно получить из крахмала, выделенного из картофеля массой 250 кг, если массовая доля крахмала в нем составляет 24%.
 12. Опишите биологическую роль крахмала. Что такое гликоген и где он находится в организме? Когда, как и с какой целью гликоген образуется в организме?



Работа в группе

13. Рассмотрите и объясните *рисунок 2.4*. Напишите заметку о круговороте углекислого газа и кислорода в природе, используя примеры из окружающей среды. На основании вашей заметки нарисуйте плакат, который вы преподнесете в дар кабинету химии. Напишите уравнения реакций, описанные в заметке.
 14. Решите кроссворд и получите по вертикали название вкусного продукта, содержащего декстрины:



Запомните!

Крахмал ($C_6H_{10}O_5$)_n:

- это природный полимер, состоящий из остатков глюкозы;
- подвергается поэтапному гидролизу, сначала образуя декстрины, а потом – глюкозу;
- может быть идентифицирован с помощью йода (дает синее окрашивание);
- получают из картофеля и кукурузы.

2.2.5. Целлюлоза

Распространение в природе. Целлюлоза (клетчатка) является строительным материалом, из которого образованы стенки клеток растений, отсюда и произошло ее название (от лат. *cellula* – «клетка»). Она придает растениям прочность и упругость.

- Целлюлоза
- Полисахарид
- Гидролиз
- Нитрование
- Ацетилирование
- Вискоза

Как и крахмал, целлюлоза является природным продуктом фотосинтеза. Содержание целлюлозы в различных растениях разное – волокна хлопка, льна, конопли практически состоят из чистой целлюлозы (до 98%), древесина же содержит около 50% целлюлозы.

В качестве образцов целлюлозы можно привести вату и фильтровальную бумагу, которые получены при очистке природной целлюлозы.

Физические свойства и строение. Целлюлоза представляет собой волокнистое, твердое вещество, нерастворимое в воде и органических растворителях, обладающее высокой механической прочностью.

Как и крахмал, целлюлоза является природным полимером с молекулярной формулой $(C_6H_{10}O_5)_n$. Однако, в отличие от крахмала, макромолекулы целлюлозы, построенные из остатков глюкозы, имеют только линейную структуру. Макромолекулы целлюлозы образуются, как и молекулы крахмала, при дегидратации молекул глюкозы с последующим соединением ее остатков. Средняя молекулярная масса целлюлозы значительно превышает среднюю молекулярную массу крахмала.

Между линейными молекулами целлюлозы за счет гидроксильных групп возникает много водородных связей, которые сближают макромолекулы и ориентируют их таким образом, что они приобретают волокнистую структуру. Это придает целлюлозе, в отличие от крахмала, механическую прочность.

Из хлопковой, льняной, конопляной целлюлозы легко получают нити, а целлюлоза из древесины не может быть превращена в нить, так как она находится в смеси с другими компонентами (лигнин, смолы и др.). Кроме этого, линейные макромолекулы целлюлозы в древесине располагаются в разных направлениях и образуют сетку, подобную арматуре в железобетоне (рис.2.5).

Промышленное получение. Хлопковая, льняная, конопляная целлюлоза является практически чистым веществом, применяемым без существенной предварительной обработки. Однако, для выращивания этих технических культур необходимы определенные климатические условия и специальный уход. Для получения целлюлозы в больших количествах целесообразно использовать древесину, хотя содержание целлюлозы в ней 50%.

Химики-технологи разработали несколько методов извлечения целлюлозы из древесины. *Вискозный* метод заключается в том, что измельченную древесину обрабатывают сероуглеродом и щелочью. Из всех компонентов древесины только целлюлоза вступает в реакцию с этими реагентами, образуя растворимый в воде продукт, который отделяется от основной массы и под давлением продавливается через специальные отверстия, называемые фильерами. Целлюлоза, полученная из древесины, называется *вискозой*.

Химические свойства. Целлюлоза является химически устойчивым веществом и, подобно крахмалу, не вступает в реакции, характерные для альдегидов. Будучи полисахаридом, целлюлоза должна подвергаться гидролизу в присутствии кислот.


Примечание

В отличие от крахмала, целлюлоза не может применяться как пищевой продукт, потому что человеческий организм не содержит ферментов, способных ее переваривать. Такие ферменты есть только у жвачных животных, желудок которых четырехкамерный, позволяющий увеличивать длительность процесса переваривания.

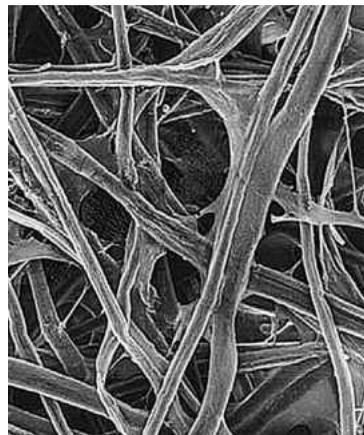


Рис. 2.5. Ориентация макромолекул целлюлозы в древесине

Выполните!

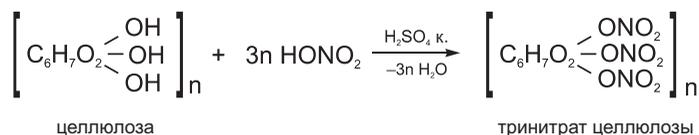
Напишите по аналогии с крахмалом суммарное уравнение реакции гидролиза целлюлозы.



Гидролиз. Разотрем в фарфоровой ступке несколько кусочков фильтровальной бумаги, смоченной концентрированной серной кислотой. Разбавим полученную смесь небольшим количеством воды и нейтрализуем ее. Нагреем продукт гидролиза с реагентом для идентификации альдегидов, например гидроксидом меди (II). При нагревании появляется красноватый осадок Cu_2O .

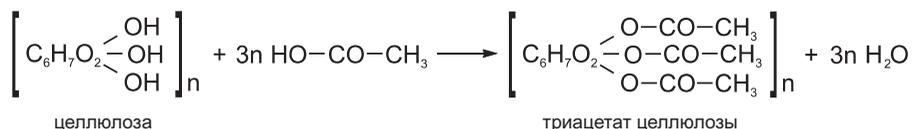
Целлюлоза, как и крахмал, подвергается гидролизу поэтапно, в конечном итоге превращаясь в глюкозу. Другие химические свойства целлюлозы связаны с наличием в ее молекуле гидроксильных групп, которые, как и спирты, способны вступать в реакции этерификации. Важное промышленное значение имеют реакции нитрования и ацетилирования. Для записи этих уравнений реакций выделяют три гидроксогруппы в элементарном звене целлюлозы, за счет которых осуществляются эти реакции.

***Нитрование.** Обработка целлюлозы нитрующей смесью приводит к образованию тринитроцеллюлозы, называемой *пироксилином*:



Пироксилин является опасным сильным взрывчатым веществом, из которого получают бездымный порох.

***Ацетилирование** целлюлозы лежит в основе промышленного производства ацетатного волокна.



Из триацетата целлюлозы производят, в свою очередь, пластмассы, негорючую киноленту, защитные покрытия и пр.

При нагревании без доступа воздуха целлюлоза подвергается *термическому разложению*, образуя воду, уголь и летучие продукты, такие как метанол, уксусная кислота, ацетон и другие. Она также *горит* с выделением тепла (напишите уравнение реакции).

Применение. Целлюлоза и ее производные находят широкое применение. В виде хлопкового (рис. 2.6), льняного, конопляного волокна используется в текстильной промышленности для производства тканей. Целлюлоза, извлеченная из древесины, является доступным сырьем для органического синтеза. Из нее получают простые и сложные эфиры, которые используют в производстве пластмасс, синтетических волокон, негорючей кинолентки, лаков, эмульгаторов для мыла и шампуней, целлулоида, разных клеев, электроизоляционных материалов, сетки для технических и медицинских целей, взрывчатки и др.

При полном гидролизе целлюлозы образуется глюкоза, которая далее сбраживается до этилового спирта (технического). Огромные количества целлюлозы, полученной из древесины, используют для

Знаете ли вы?

Египтяне получали волокна еще в V веке до н. э. В Индии хлопок выращивали как текстильное растение еще в третьем тысячелетии до н. э. В I веке до н. э. в Китае был известен процесс получения бумаги.



Рис. 2.6. Коробочки хлопка, из пуха которых получают целлюлозу

производства бумаги. Извлеченная из древесины целлюлоза отличается своей прочностью, так как ее макромолекулы имеют вытянутое строение и такую же ориентацию (в отличие от исходных молекул). Материал, изготовленный из вискозы, красится легче и является более прочным, чем материал, изготовленный из натурального волокна. Хорошо известно и применение древесины в качестве топлива.

Большие количества целлюлозы используют в органическом синтезе. Мировое потребление целлюлозы, полученной из древесины, составляет в среднем более 80 миллионов тонн в год.

*** ЛАБОРАТОРНЫЙ ОПЫТ 4** 

Растворимость углеводов. Идентификация глюкозы и крахмала

Повторите *Правила работы с химическими веществами* (с. 20)

Оборудование: штатив с пробирками, шпатель, держатель для пробирок, пипетки, спиртовка или газовая горелка.

Реактивы: глюкоза, сахароза, крахмал, реактив Толленса, растворы сульфата меди (II) (CuSO₄), гидроксида натрия (NaOH), йодная настойка, картофель.

а) Изучение растворимости углеводов

Внесите на кончике шпателя в три пронумерованные пробирки соответственно: в 1 – глюкозу, во 2 – сахарозу, в 3 – крахмал. Добавьте в каждую пробирку по 2 мл дистиллированной воды. Аккуратно перемешайте. Какие вещества растворились? Немного нагрейте содержимое пробирок. Что наблюдается в пробирке с крахмалом? Объясните наблюдаемые явления, сделайте вывод о растворимости веществ в холодной и горячей воде.

б) Идентификация глюкозы

В две чистые пробирки внесите по три капли раствора глюкозы (полученного в опыте а) и добавьте: в I – три капли реактива Толленса, во II – три капли раствора сульфата меди (II) и несколько капель раствора гидроксида натрия в избытке. Слегка нагрейте содержимое пробирок. Что наблюдается? Сравните наблюдения с качественной реакцией на альдегидную группу (*опыт 1, с. 18*). Сделайте вывод, исходя из результатов эксперимента.

в) Идентификация крахмала

Нанесите несколько капель йодной настойки на срез картофеля. Что наблюдается? Перенесите в тетрадь и заполните таблицу. Опишите ход работы, зафиксируйте свои наблюдения, напишите уравнения реакций.

Приборы и реактивы	Ход работы	Наблюдения	Выводы. Уравнения реакций

ОЦЕНИВАНИЕ

- Объясните этимологию слова «целлюлоза». Из каких сахаридов состоит целлюлоза?
- Сравните целлюлозу с крахмалом по плану: а) распространение в природе; б) физические свойства; в) молекулярная формула; г) строение макромолекул.
- Напишите схему получения целлюлозы из глюкозы. Покажите элементарное звено в полимерной молекуле и кислородный мостик.
- Напишите схему гидролиза целлюлозы с образованием: а) трисахаридов; б) дисахаридов; в) моносахаридов. Каково практическое применение гидролиза целлюлозы? Может ли человек использовать целлюлозу как пищевой продукт? Ответ аргументируйте.
- Напишите следующие уравнения реакций с участием целлюлозы: а) нитрования; б) ацетилирования. Где применяют продукты этих реакций?

- *6. Укажите сходство и различие процессов нитрования целлюлозы и глицерина.
7. Укажите области применения целлюлозы, полученной из древесины.
- *8. Укажите сходства и различия (в свойствах физических и/или химических) между:
- а) целлюлозой и глюкозой; в) целлюлозой и диэтиловым эфиром;
 б) целлюлозой и крахмалом; г) целлюлозой и каучуком.
9. Рассчитайте степень полимеризации (n) для хлопковой целлюлозы, средняя относительная молекулярная масса которой равна 3 240 000.
10. Зеленое дерево в процессе фотосинтеза может поглотить за день около 50 г оксида углерода (IV). Какой объем кислорода (н. у.) выделится в этом процессе?

Запомните!

Целлюлоза $(C_6H_{10}O_5)_n$:

- является природным полимером, образованным остатками глюкозы;
- находится в хлопке, льне, конопле, древесине;
- участвует в реакциях гидролиза, нитрования, ацелирования, термического разложения, горения;
- извлекается из древесины вискозным методом.

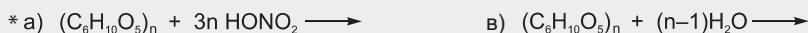
ТЕМАТИЧЕСКОЕ ОЦЕНИВАНИЕ

УГЛЕВОДЫ

Время выполнения работы – 40 минут

В заданиях 1-4 обведите буквы правильных ответов.

1. Молекула глюкозы содержит функциональные группы:
 а) гидроксильную; б) карбоксильную; в) альдегидную; г) нитрогруппу.
2. Какие из приведенных веществ можно отнести к классу углеводов?
 а) $C_6H_{12}O_6$ б) $C_6H_{12}O$ в) $(C_6H_{10}O_5)_n$ г) $C_{12}H_{22}O_{11}$
3. Какие из приведенных утверждений истинны, а какие – ложны?
 И Л Продукты гидролиза сахарозы являются изомерными веществами.
 И Л Фруктоза является дисахаридом.
 И Л Глюкоза подвергается гидролизу.
 И Л Крахмал и целлюлоза являются природными полимерами.
4. Какие из приведенных веществ дают реакцию «серебряного зеркала»?
 а) этен; г) этаналь; *ж) фруктоза;
 б) этин; *д) метановая кислота; з) крахмал;
 в) метанол; е) глюкоза; и) целлюлоза.
5. Из крахмала получите: *а) глюконат кальция; б) этанол.
6. Закончите уравнения реакций, характерных для целлюлозы:



7. Углекислый газ, образовавшийся при брожении глюкозы количеством вещества 2 моль, пропустили через раствор известковой воды. Рассчитайте массу полученного при этом карбоната кальция.

2.3. Аминокислоты и белки

После изучения этого параграфа вы будете способны:

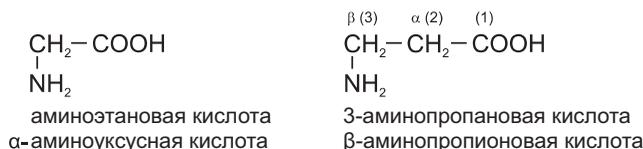
- объяснять понятия *аминокислота*, *пептидная группа*, *полипептид*, *белок*;
- характеризовать строение аминокислот, гомологический ряд, изомерию, методы синтеза, свойства, амфотерность аминокислот;
- объяснять процесс образования белков, их первичную, *вторичную и *третичную структуры;
- оценивать значение белков, их биологическую роль и распространение;
- решать упражнения, теоретические и экспериментальные задачи по данной теме.

2.3.1. Аминокислоты



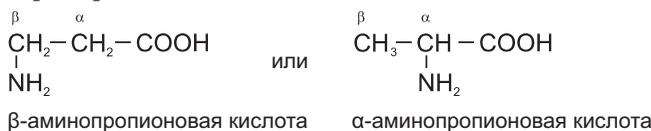
Соединения, молекулы которых содержат функциональную аминогруппу $-\text{NH}_2$ и карбоксильную группу $-\text{COOH}$, называются *аминокислотами*.

Номенклатура и *изомерия. По систематической номенклатуре наименование аминокислоты образуется добавлением приставки *амино-* к названию соответствующей кислоты и цифры, указывающей место группы $-\text{NH}_2$. В исторических названиях положение группы $-\text{NH}_2$ указано греческими буквами. Например:

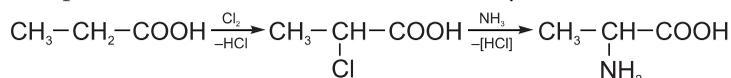


Аминокислоты, из которых состоят белки, имеют специальные названия (см. таблицу 2.3, с. 55).

*Для ряда предельных моноаминомонокарбоновых кислот характерна изомерия, связанная с положением аминогруппы $-\text{NH}_2$ по отношению к карбоксильной группе $-\text{COOH}$ и с разветвлением углеродной цепи. Например:



***Методы получения.** Аминокислоты получают химическим путем различными способами из карбоновых кислот, карбонильных соединений и т. д. Согласно общему методу, аминокислоты могут быть получены из аммиака и галогенкарбоновых кислот, которые, в свою очередь, образуются путем галогенирования кислот. Например, α-аминопропионовая кислота может быть получена по схеме:



α-аминокислоты, входящие в состав белков, получают не только синтетически, но и управляемым (поэтапным) гидролизом белков.

Физические и химические свойства. Аминокислоты представляют собой кристаллические, бесцветные вещества с высокой температурой плавления, хорошо растворимые в воде. Некоторые аминокислоты имеют сладкий вкус.



Ключевые понятия

- Аминокислоты
- Двойственный характер
- Амфотерность
- Поликонденсация
- Аминогруппа
- Пептидная группа



Примечание

Класс аминокислот относится к соединениям с двойственным характером.



Модель молекулы аминокислоты



Модель молекулы аминокислоты



Вспомните!

Изучив амины, вы узнали, что аминогруппа может быть введена в молекулу путем обработки аммиаком галогенопроизводных.

Выполните!

Какова реакция среды водных растворов одноосновных карбоновых кислот? Напишите уравнение диссоциации муравьиной кислоты.

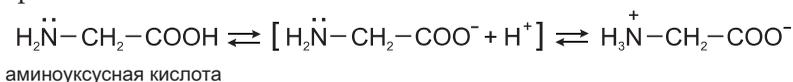
Аминокислоты содержат в молекуле функциональную аминогруппу $-NH_2$, которая придает им свойства аминов, и функциональную карбоксильную группу $-COOH$, придающую им свойства карбоновых кислот.

Изучив темы «Амины» и «Карбоновые кислоты», мы можем предсказать химические свойства аминокислот.

Как *амины*, аминокислоты должны проявлять свойства оснований, реагируя с кислотами и образуя соли. Подобно *кислотам*, аминокислоты диссоциируют в растворах и, проявляя кислотный характер, взаимодействуют с соединениями, обладающими основными свойствами (активными металлами, оксидами металлов, основаниями и т.д.). Какова реакция среды в водных растворах моноаминомонокарбоновых кислот?

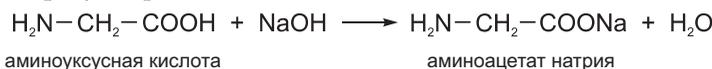
Исходя из изложенного, можно сделать вывод, что аминокислоты, благодаря присутствию в молекуле основной ($-NH_2$) и кислотной ($-COOH$) групп, проявляют *амфотерные свойства*. Их растворы нейтральны и не изменяют окраску индикаторов.

**Диссоциация*. Аминокислоты диссоциируют в растворах следующим образом: протон, образованный при диссоциации карбоксильной группы, вступает в связь с аминогруппой, образуя внутреннюю соль:



аминоуксусная кислота

**Образование солей*. При взаимодействии с основными реагентами, аминокислоты ведут себя как кислоты, образуя карбоксилаты металлов:



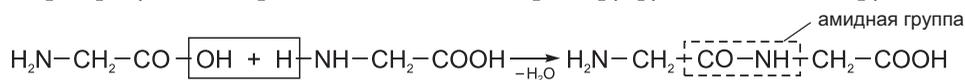
аминоуксусная кислота

аминоацетат натрия

При взаимодействии с минеральными кислотами получают соответствующие соли аммония:

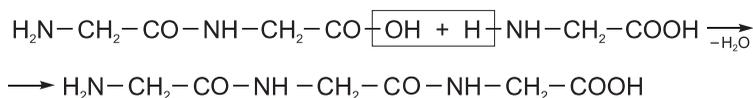


Специфические свойства. Молекулы аминокислот могут взаимодействовать между собой благодаря присутствию противоположных по характеру функциональных групп. Например:



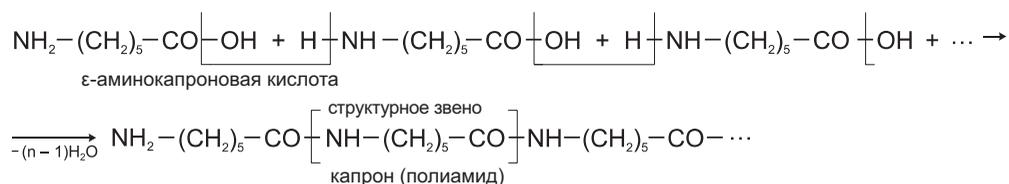
Процесс взаимодействия, в результате которого наряду с высокомолекулярным продуктом образуется низкомолекулярный продукт (H_2O), называется реакцией *конденсации*. Группа $-CO-NH-$ называется *амидной группой*.

*Продукт конденсации двух молекул также представляет собой аминокислоту, которая, в свою очередь, может конденсироваться с третьей молекулой исходной аминокислоты:



Продукт, состоящий из трех молекул аминокислот, содержит две амидные группы $-CO-NH-$. При конденсации большого количества аминокислот получается макромолекула с большим количеством амидных групп. Этот процесс называется *поликонденсацией*, а образованный высокомолекулярный продукт – *полиамид*.

*При поликонденсации ϵ -аминокапроновой кислоты образуется полиамид – *капрон*, из которого производят пластмассы и синтетические волокна:



Белки также являются полиамидами, но в их образовании участвуют только определенные α -аминокислоты (таблица 2.3, с. 55). Макромолекулы белков образованы из множества остатков различных α -аминокислот, расположенных в определенной последовательности. Группа $-\text{CO}-\text{NH}-$ в этих полиамидах называется *пептидной группой*.

Биологическая роль и применение. Огромное значение аминокислот в животном и растительном мире объясняется их участием в синтезе белков и других биологически важных соединений клетки. Попадая в организм с пищей, белки гидролизуются под действием ферментов до α -аминокислот, которые, в свою очередь, вновь соединяются, образуя белки, свойственные данному организму.

Человеческий организм может синтезировать некоторые α -аминокислоты, необходимые для синтеза собственных белков. В таблице 2.3 указана средняя дневная норма α -аминокислот для взрослого человека. Недостаток α -аминокислот приводит к физическим и психическим нарушениям. Поэтому α -аминокислоты рекомендуют принимать больным при истощении, после хирургического вмешательства и т.д. Например, суточная норма глутаминовой кислоты, которая, кстати, имеет вкус и запах куриного бульона, составляет 16 г.

Кроме пищевой и фармацевтической промышленности, аминокислоты применяют в производстве красителей, пластмасс, синтетических волокон (например, капрона) и т. д.

Примечание

Растения являются естественным источником α -аминокислот и белков. Они производят α -аминокислоты из оксида углерода (IV) и воды в процессе *фотосинтеза*, ассимилируя необходимые элементы (N, P, S, Fe, Mg и др.) из растворимых солей, содержащихся в почве.

Знаете ли вы?

Организм человека и животных не может синтезировать ряд α -аминокислот, среди которых валин, лейцин, изолейцин, треонин, метионин, лизин, триптофан, фенилаланин и т. д. (см. Таблицу 2.3). Эти аминокислоты называют *незаменимыми*. Нашему организму они крайне необходимы, поэтому они должны поступать с пищей.

ОЦЕНИВАНИЕ

1. Дайте определение аминокислот. К какому классу веществ относятся аминокислоты (по природе функциональных групп, входящих в состав молекулы)?
- *2. Напишите возможные структурные формулы веществ состава $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$ и назовите их.
- *3. Объясните амфотерность аминокислот на примере α -аминопропионовой кислоты. Аргументируйте ответ с помощью уравнений реакций.
4. Проанализируйте строение аминокислот из табл. 2.3. Как будут действовать на индикатор (лакмус): а) аланин; б) глутаминовая кислота; в) лизин; г) аспарагиновая кислота?
- *5. Охарактеризуйте реакцию поликонденсации. Напишите уравнение реакции поликонденсации с участием аминокислотной кислоты $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$. Продуктом реакции является полиамид, из которого производят синтетическое волокно *энант*. С каким синтетическим волокном сходен энант?
- *6. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно получить аминокислоту из неорганических веществ.
- *7. Определите молекулярную формулу моноаминокарбоновой кислоты, если известно, что образец ее массой 20,6 г вступил в реакцию этерификации с метанолом, в результате которой получено 21,06 г метилового эфира искомой кислоты, что составляет 90% от теоретически возможного выхода. Напишите структурную формулу кислоты, если известно, что она участвует в синтезе белков. Какова суточная потребность организма в этой кислоте?

Запомните!

Аминокислоты:

- содержат в молекуле группы $-\text{NH}_2$ и $-\text{COOH}$;
- получают из галогенкарбоновых кислот и из белков;
- обладают амфотерными свойствами (и кислотными, и основными);
- участвуют в реакциях поликонденсации, образуя полиамиды.

Ключевые понятия

- Биополимеры
- Белки (протеины)
- Пептиды
- Пептидная связь
- Первичная, вторичная, третичная структура
- Денатурация



Продукты питания, богатые белками



Рис. 2.7. Биологические функции белков

2.3.2. Белки (протеины)

Название *протеины* происходит от греческого слова *proteios* – «первый». Это название прекрасно соответствует первостепенной роли белков в жизни человека и животных.

Распространение в природе и значение. Белки встречаются в мембранах, протоплазме и ядре клеток всех живых организмов. Они составляют основу всего живого на Земле, выполняя самые разнообразные функции в организме.

Белки входят в состав кожи, костей, ногтей, волос, хрящей, крови, нервной и мышечной ткани, всех внутренних органов. Они содержатся в яйце, молоке, льне, шелке и т.д.

В природе основным источником аминокислот и белков являются растения, которые производят их из оксида углерода (IV) и воды путем фотосинтеза, используя необходимые элементы из почвы. Содержание белков в растениях меньше (до 15%), чем в организме животных (в пределах 20–80% от сухой массы).

Организм взрослого человека нуждается ежедневно в 70-80 г белков. Основным источником белков для человека являются мясо (до 30%), рыба (~ 18%), творог (20–22%), молоко (до 4%), хлеб и крупы (8–10%), бобовые (36%), яйца (12%), грибы (30%).

Исходя из функций, выполняемых в организме, белки делятся на:

- *строительные* – составляют основную часть строительного материала клеток и тканей в совокупности;
- *гормоны* – обеспечивают координацию работы различных органов;
- *защитные* – отвечают за иммунитет организма;
- *транспортные* – например, гемоглобин доставляет кислород в ткани и выводит оксид углерода (IV) из тканей;
- *ферменты* – катализируют все биологические процессы в организме;
- *энергетический запас* – 1 г белков при ферментативном окислении снабжает организм 17,6 кДж энергии.

Эти и другие биологические функции белков отражены на рис. 2.7.

По своему значению для живых организмов белки могут сравниться только с нуклеиновыми кислотами, так как они управляют синтезом белков.

Состав, пептидная связь. Белки – макромолекулярные соединения (биополимеры). Основные составляющие элементы белков – С, Н, N, O, S, P, Fe, Ca, Mg. Структурный состав белков был определен с помощью реакций кислотного, основного или ферментативного гидролиза. В смеси, полученной гидролизом различных типов белка, были идентифицированы 20 α-аминокислот (таблица 2.3), которые носят специфические названия и имеют международное обозначение для описания структуры молекул белка.

Таблица 2.3. Некоторые α-аминокислоты, входящие в состав белков

Название (международное обозначение)	Структурная формула	Суточная потребность (г)
Глицин (Gly)	$\text{H}-\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}-\text{COOH}$	3
Аланин (Ala)	$\text{CH}_3-\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}-\text{COOH}$	3
Валин (Val) (незаменимая)	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}-\text{COOH}$	4
Цистеин (Cys)	$\text{HS}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}-\text{COOH}$	3
Серин (Ser)	$\text{HO}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}-\text{COOH}$	3
Аспаргиновая кислота (Asp)	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}-\text{COOH}$	6
Глутаминовая кислота (Glu)	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}-\text{COOH}$	16
Лизин (Lys) (незаменимая)	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}-\text{COOH}$	4
Фенилаланин (Phe) (незаменимая)	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}-\text{COOH}$	3

Как связаны в молекуле белка остатки α-аминокислот?

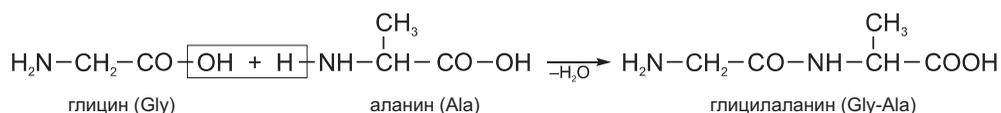
В начале XX века ученый-химик Е. Фишер предложил пептидную теорию. Согласно этой теории, остатки α-аминокислот соединяются в молекулу белка с помощью пептидных связей $-\text{CO}-\text{NH}-$.



Природные или синтетические соединения, которые в своем составе содержат остатки α-аминокислот, называются *пептидами*. По количеству этих остатков различают *дипептиды*, *трипептиды*, *тетрапептиды* и т. д. Пептиды, образованные из большого количества остатков аминокислот, называются *полипептидами*.

Природные полипептиды с относительной молекулярной массой больше 6 000 называются *белками*. Ступенчатым гидролизом белков получают промежуточные полипептиды, затем пептиды и наконец – α-аминокислоты.

Синтез белков представляет собой процесс, обратный ступенчатому гидролизу. Схематически образование дипептида из двух кислот можно представить следующим образом:



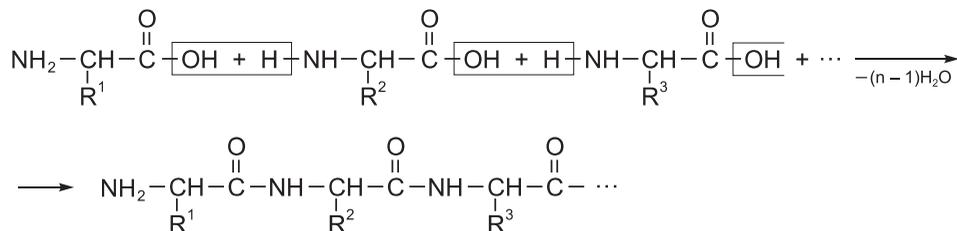
Из этих двух аминокислот могут образоваться 4 дипептида: глицилглицин (Gly-Gly), аланилаланин (Ala-Ala), аланилглицин (Ala-Gly) и глицилаланин (Gly-Ala).

Разнообразие белков. Одна молекула белка может быть образована несколькими сотнями или даже тысячами остатков α-аминокислот. Число возможных комбинаций неисчислимо. Как следствие, количество типов белков также велико. Каждый тип белка имеет строго определенную структуру и функции.

Строение белков. Изучив таблицу 2.3 (структурные формулы аминокислот), можно заметить в их составе одинаковый фрагмент, имеющий структуру $\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{R}}{\text{CH}}-\text{COOH}$.

Общая формула α -аминокислот $\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{R}}{\text{CH}}-\text{COOH}$, где R может быть: H, CH_3 , HOCH_2 , HSCH_2 и т. д.

Схематически формула молекулы полипептида может быть показана следующим образом:



Выполните!

- Напишите уравнения реакций образования дипептидов: Gly-Gly, Ala-Ala, Gly-Ala и Ala-Gly.
- Рассчитайте, какое количество трипептидов может быть образовано тремя α -аминокислотами и объясните многообразие белков.



ЭМИЛЬ ФИШЕР
(1852–1919)

Немецкий химик. Рассчитал и провел сложные синтезы в области природных соединений: углеводов, α -аминокислот, белков, пуриновых оснований. Получил звание *Магистра органического синтеза*. Лауреат Нобелевской премии (1902).

Строение молекулы белка крайне сложно. Существует несколько уровней характеристики структуры белка.

Структура, показывающая, *какие* аминокислоты и в *какой последовательности* составляют полипептидную цепь, называется *первичной структурой* (см. цепочку выше в общей формуле полипептида).

Существуют методы, устанавливающие аминокислотный состав белка. Но определение последовательности аминокислот в цепочке – трудная задача, требующая совершенных технических средств, квалифицированных специалистов и времени.

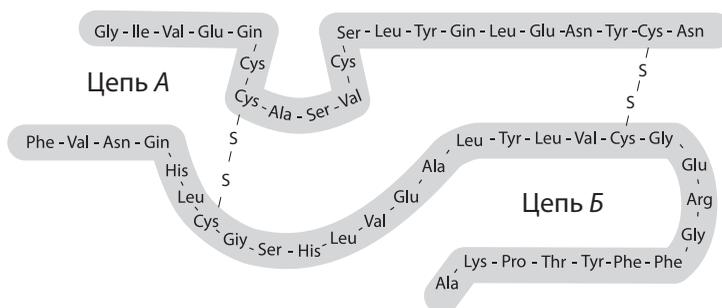
Большим достижением является определение структуры гормона инсулина (1953 г.). Было установлено, что молекула инсулина имеет относительную молекулярную массу 5 733 и состоит из 51 остатка α -аминокислот (рис. 2.8), расположенных в двух цепочках (A – с 21 остатком и B – с 30 остатками), соединенных двумя дисульфидными мостиками. Инсулин регулирует обмен глюкозы в организме. При его недостатке развивается заболевание сахарный диабет. Вот почему большим сахарным диабетом назначают инсулин как лекарственный препарат.

*Белковые макромолекулы имеют определенную форму: одни вытянуты, нитевидны, другие закручены в клубок. Нитевидная форма характерна для небольшого количества белков, в том числе и для белков натурального шелка (*фиброина*). В большинстве случаев белковая молекула свернута в спираль. Такое пространственное расположение объясняется образованием водородных связей $\text{C}=\text{O} \dots \text{H}-\text{N}$ между электроположительными атомами водорода в группе N–H и электроотрицательными атомами кислорода в группе $\text{C}=\text{O}$ на разных участках полимерной цепочки (рис. 2.9). Подобный тип пространственного расположения полипептидной цепочки называется *вторичной структурой*.

*Спиральная цепочка, в свою очередь, может по-разному складываться и упаковываться благодаря совокупности связей: дисульфидных, ионных (на основе свободных групп $-\text{NH}_2$ и $-\text{COOH}$), притяжения участков молекулы с различной полярностью. Подобное пространственное расположение спиральной молекулы белка называется *третичной структурой* (рис 2.10).

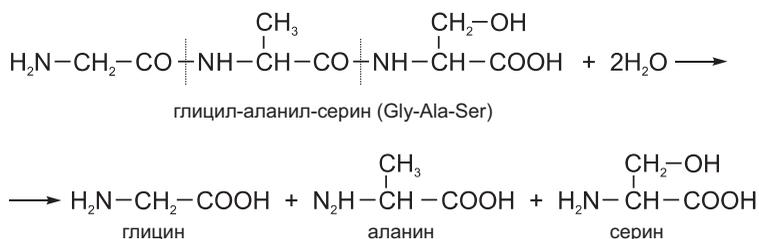
Особенность пространственного расположения на уровне третичной структуры определяет индивидуальную биологическую активность молекулы белка.

Рис. 2.8. Первичная структура гормона инсулина



Физические и химические свойства. Большинство белков являются жидкими или желеобразными веществами. При растворении в воде некоторые белки образуют коллоидные растворы (например, яичный белок).

Гидролиз. Как уже говорилось, белки подвергаются гидролизу – при нагревании с водой в присутствии кислот, оснований или ферментов они расщепляются. Например, полный гидролиз трипептида глицил-аланил-серина проходит согласно схеме:



Денатурация. Вторичные и третичные структуры молекулы белка составляют определенное пространственное расположение (конфигурацию). Это обусловлено связями, более слабыми, чем ковалентные (исключение – связи –S–S–), поэтому под действием некоторых внешних факторов (нагревание, обработка растворами солей, кислот, фенолов, формальдегида, механические воздействия (вибрация или радиация) эти связи разрушаются и специфическая конфигурация молекулы претерпевает изменения (рис. 2.10). Как следствие, белок выпадает в осадок или коагулирует. Такой процесс разрушения вторичной и третичной структуры белка называется денатурацией. При варке мяса, яиц, при консервировании анатомических препаратов (в формалине, рис. 1.2, с. 18) происходит денатурация белков.

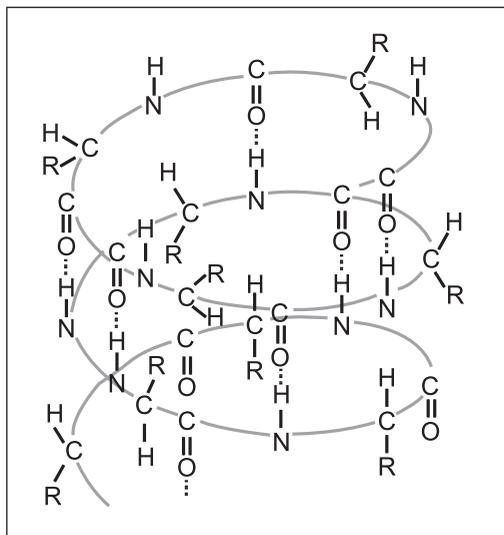


Рис. 2.9. Вторичная структура молекулы белка

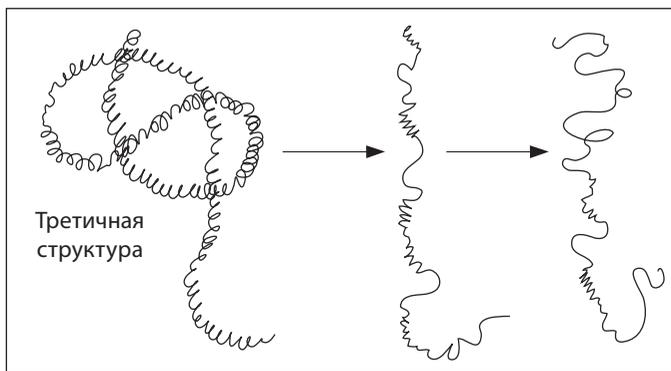


Рис. 2.10. Схема процесса денатурации молекулы белка

Термическое разложение. При сильном нагревании молекулы белка разрушаются и выделяют летучие вещества, имеющие запах горелых перьев. Это свойство позволяет идентифицировать белки. Природные волокна при горении выделяют запах, отличный от синтетических.

Роль белков в организме. Белки составляют, наряду с жирами и углеводами, важную часть ежедневного пищевого рациона.

В организме белки ферментативно гидролизуются до полипептидов, пептидов и, в конце концов, до α -аминокислот. Они переносятся кровью в ткани различных органов, где большей частью вновь соединяются для формирования белков, свойственных данному организму, и в меньшем количестве используются для синтеза нуклеиновых кислот и окисления для обеспечения организма необходимой энергией.

Знаете ли вы?

Для получения инсулина в лабораторных условиях ученые-химики прошли сложный путь, состоящий из 223 этапов синтеза двух цепочек А и В (рис. 2.8), впоследствии соединенных двумя дисульфидными мостиками. Для этого десятки химиков работали в течение трёх лет. Ученые биохимики установили, что в живой клетке инсулин синтезируется за... 3 секунды! Это показывает, насколько совершенным является аппарат синтеза в живой клетке.



Синтез белков. Реальность и перспективы. Как вы думаете, почему при описании природных веществ (жиров, углеводов, белков) в учебнике не были указаны методы их химического производства? Теоретически можно считать, что получение продуктов (необходимых для питания) синтетическим путем из некоторых производственных отходов могло бы решить проблему недостатка продовольствия во многих странах. Но процессы естественного синтеза сложны, и многие из них не могут быть воспроизведены в лабораторных условиях. Некоторые специалисты утверждают, что получение белков синтетическим способом невыгодно, потому что их легче выделять из натуральных продуктов. Например, *альбумин* и *казеин* можно добывать из молока, а *кератин* – из волос, рогов, перьев, кожи, яичной скорлупы и т.д.

Как уже отмечалось, различные белки формируются в нашем организме из α -аминокислот, полученных путем гидролиза белков, усвоенных с пищей. В процессе синтеза собственных белков организм может сам синтезировать некоторые аминокислоты (необходимые в данный момент) из других веществ. Однако есть группа аминокислот, которые не могут быть синтезированы в организме и должны в обязательном порядке поступать с пищей. Эти аминокислоты называются *незаменимыми* (в таблице 2.3 есть 3 незаменимые аминокислоты). Если организм не располагает всеми незаменимыми аминокислотами или располагает ими в недостаточном количестве, он не может синтезировать белки, необходимые для воспроизведения, развития и обеспечения всех жизненных функций. Синтез этих белков (*in vitro*, вне организма) с соблюдением всех уровней структуры (первичной, вторичной, третичной) очень сложен. Наоборот, легко могут быть получены α -аминокислоты, с помощью которых организм сам синтезирует необходимые белки. Получение химическим путем различных типов белков стало возможным после расшифровки их структуры. Первые белки, полученные в лаборатории, были *вазопрессин*, *окситоцин* и *инсулин*. В настоящее время существуют эффективные физико-химические методы, которые позволяют установить структуру белка. Последние достижения в области синтеза белка произошли благодаря сотрудничеству ученых-химиков и микробиологов. Например, с помощью некоторых микроорганизмов, используя доступную первичную материю (древесные отходы, вышние фракции перегонки нефти), осуществляется синтез некоторых белков, α -аминокислот, витаминов и т. д.

Примечание

В настоящее время около 415 млн. людей во всем мире болеют сахарным диабетом. В Республике Молдова зарегистрировано более 90 000 больных, из них 16 000 – инсулинозависимы.

Внимание! Любая болезнь (включая диабет) может быть предупреждена. Важно быть информированным и принимать меры предосторожности. Зная химию, мы можем легко это сделать.



Определение содержания белков в пищевых продуктах (белок яйца, мясо)

Повторите *Правила работы с химическими веществами* (с. 20)

Приборы: штатив с пробирками, держатель для пробирок, спиртовка или газовая горелка, колба коническая, фильтровальная бумага, пипетки.

Реактивы: белок яйца, мясо рубленое (фарш), растворы: гидроксида натрия, сульфата меди (II), ацетата свинца $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$, азотной кислоты (конц.), этанол, дистиллированная вода.

1.1. Приготовление растворов

а) Влейте 25 мл дистиллированной воды в коническую колбу и добавьте $\frac{1}{4}$ часть яичного белка. Энергично встряхните, затем профильтруйте полученный раствор. Распределите по 1 мл полученного раствора в пять пронумерованных пробирок (1-5).

б) Поместите 2 грамма мяса (фарша) в коническую колбу, добавьте 5 мл дистиллированной воды и прокипятите смесь (две минуты). Распределите полученный раствор в пять пронумерованных пробирок (1'-5').

1.2. Цветные реакции

1) *Ксантопротеиновая проба.* В пробирки 1 и 1' добавьте 2-3 капли концентрированной азотной кислоты. Аккуратно встряхните содержимое пробирок. Что наблюдается?

2) *Биуретовая проба.* В пробирки 2 и 2' добавьте по 1 мл раствора гидроксида натрия (NaOH) и три капли раствора сульфата меди (CuSO_4) . Аккуратно встряхните содержимое пробирок. Что наблюдается?

1.3. Денатурация белков

1) Нагрейте содержимое пробирок 3 и 3'. Что наблюдается?

2) В пробирки 4 и 4' добавьте, помешивая, раствор ацетата свинца $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ или сульфата меди (CuSO_4) до образования осадка.

3) В пробирки 5 и 5' добавьте, помешивая, этиловый спирт до образования осадка.

Какие структуры белка разрушаются при денатурации? Перенесите в тетрадь и заполните таблицу, опишите ход эксперимента, запишите наблюдения, сделайте выводы.

Приборы и реактивы	Ход работы	Наблюдения	Выводы

Планирование и выполнение эксперимента

Определите тип экспериментальной задачи:
 а) изучение физических свойств;
 б) отделение/очистка;
 в) идентификация;
 г) синтез.

↓
 Разработайте план работы.

↓
 Напишите уравнения соответствующих реакций.

↓
 Составьте план выполнения каждого опыта.

↓
 Выполните опыты.

↓
 Сделайте выводы.

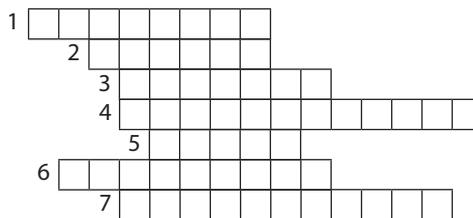
ОЦЕНИВАНИЕ

1. Что является источником белков? Опишите их распространение в животном и растительном мире.
2. Классифицируйте белки по их роли в организме.
3. Перечислите химический состав белков, используя для этого аминокислоты, приведенные в таблице 2.3.
4. Укажите количество α -аминокислот, входящих в состав белков, напишите структурные формулы трех α -аминокислот и назовите их.
5. Напишите уравнения реакции конденсации глицина с: а) аланином; *б) валином. Назовите продукт реакции.
6. Сколько дипептидов может быть образовано из: а) двух α -аминокислот; б) трех α -аминокислот? Приведите примеры. С помощью α -аминокислот из таблицы 2.3 напишите уравнения реакций конденсации и назовите полученные дипептиды.
7. Дайте определение первичной структуры белков. Приведите примеры первичной структуры: а) в общем виде; б) на основании трипептида, содержащего два остатка глицина и один – аланина.
- *8. Опишите вторичную и третичную структуру белков. За счет чего они образуются?
9. Объясните явление денатурации белков. При каких условиях происходит денатурация? Приведите примеры из повседневной жизни.
10. Сравните биологическую роль жиров, крахмала и белков.
- *11. Предложите общий реагент для определения глюкозы и белков. Как их можно различить с помощью этого реагента?
- *12. Рассмотрите рисунок 2.8. Установите количество аминокислотных остатков в молекуле инсулина для: а) глицина; б) аланина; в) валина; г) цистеина; д) серина.
- *13. Относительная молекулярная масса инсулина равна 5 733. В молекуле содержится определенное количество атомов серы, которые связывают цепи (дисульфидные мостики). Внимательно рассмотрите и проанализируйте рисунок 2.8. и рассчитайте массовую долю серы в инсулине.



Работа в группе

- *14. С помощью соответствующих уравнений реакций покажите сходства и различия между:
- | | |
|--|------------------------------|
| а) спиртами и белками; | г) полиэтиленом и белками; |
| б) карбоновыми кислотами и белками; | д) полиамидами и белками; |
| в) реакциями этерификации и конденсации; | е) белками и полисахаридами. |
15. Решите кроссворд и получите по вертикали название белка – гормона поджелудочной железы.
1. Белки. 2. α -аминопропановая кислота. 3. α -аминокислота, содержащая группу $-SH$. 4. Организму ежедневно необходимо 16 г ... кислоты. 5. В состав белков входят только ... аминокислоты. 6. Последовательность аминокислотных остатков в молекуле белка – ... структура. 7. Разрушение вторичной и третичной структуры белка.



Запомните!

- Белки являются природными полимерами, образованными двадцатью α -аминокислотами.
- Структура белков (первичная, вторичная, третичная) и их биологическая роль разнообразны.
- Белки образуются в природе при фотосинтезе, а в живых организмах – при ферментативной поликонденсации α -аминокислот.
- Качественными реакциями на белки являются: ксантопротеиновая проба (с HNO_3), биуретовая проба (с $Cu(OH)_2$), денатурация.

*2.4. Понятие о витаминах и ферментах (энзимах)

После изучения этого параграфа вы будете способны:

- определять понятия *витамины, ферменты, авитаминоз, гипervитаминоз*;
- характеризовать витамины (по группам, по растворимости) и ферменты (по белковой природе);
- объяснять источники витаминов и ферментов (энзимов);
- оценивать жизненную важность витаминов и ферментов, определять ценность пищевых продуктов.

2.4.1. Витамины

Значение витаминов. Из ранее изученного материала (IX класс) мы уяснили, что *витамины* – это соединения с небольшой молекулярной массой, имеющие разный состав и структуру. Организм человека не может существовать без витаминов (от латинского: *vita* – «жизнь»). Витамины выполняют функции биологических регуляторов (регулируют биохимические реакции).

О необходимости определенных веществ для лечения некоторых болезней было известно еще в XVI веке. Так, было известно, что моряки на кораблях страдали от цинги (болезнь зубов и десен), так как не использовали в пищу свежие фрукты и овощи, дети заболевали рахитом, если не употребляли рыбий жир и т. д. К началу XX века на основании результатов наблюдений и исследований ученые пришли к выводу, что для нормального развития человеческого организма необходимы не только жиры, углеводы, белки, минеральные вещества, вода, но и вещества, содержащиеся в пище, названные *витаминами* («амины жизни»).

Потребность организма в витаминах очень мала, но значение их колоссально. Если организм получает нормальное питание, он полностью обеспечен необходимым количеством витаминов. В случае недостатка витаминов (*авитаминоз*) организм может быть атакован различными заболеваниями кожи, крови, печени, нервной системы и т. д. В таких ситуациях, как и в случае людей, испытывающих повышенную физическую и умственную нагрузку, рекомендуется употреблять свежие витаминсодержащие продукты и медицинские препараты. Важно соблюдать предписания врача в дозировке и способе принятия витаминов, не злоупотреблять ими, так как избыток витаминов (*гипervитаминоз*), в особенности витаминов А и D, вреден для здоровья.

В настоящее время описаны более 30 витаминов; изучены их структура, функции, которые они выполняют в организме. Из них 13 витаминов изучены более детально и распространены в применении как медицинские препараты. В организме, под действием некоторых бактерий, могут быть синтезированы только пять важных витаминов (В₁, В₂, В₉, В₁₂, К).

По растворимости витамины делятся на *водорастворимые* и *жирорастворимые* (в масле).

Витамины В₁, В₂, В₃, В₅, В₆, В₈, В₉, В₁₂, С, Н – водорастворимые, а витамины А, D, Е, К – жирорастворимые.

Ключевые понятия

- Витамины
- Авитаминоз
- Гипervитаминоз
- Водорастворимость
- Жирорастворимость

Знаете ли вы?

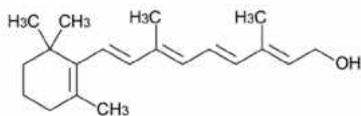
Ученые до настоящего времени не могут объяснить, почему организм человека и животных (в отличие от растений и микроорганизмов) нуждается в витаминах. Предполагают, что за прошедшие тысячелетия вследствие мутаций определенные этапы биосинтеза ферментов в организме были утрачены. К счастью, человек и животные могут восполнить их нехватку (в результате эндогенного синтеза) с помощью естественных источников из ежедневного рациона.



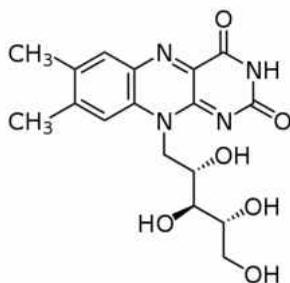
Рис. 2.11. Медицинские препараты, содержащие витамины

Примечание

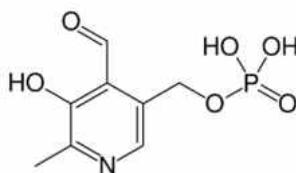
Витамины А, D, Е, К можно употреблять только с маслом или жирами, так как они жирорастворимые.



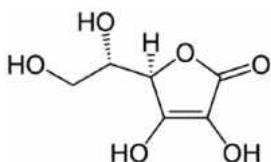
Структура молекулы витамина А



Структура молекулы витамина В₂



Структура молекулы витамина В₆



Структура молекулы витамина С

Витамин А (ретинол) участвует в росте, формировании костей и зубов, его используют при лечении заболеваний кожи, зрения, пищеварительного тракта. Витамин А является антиоксидантом и защищает клетки от раковых и других заболеваний. Он содержится в рыбе, яичном желтке, печени. Фрукты и овощи, особенно морковь, содержат каротин, или провитамин А.

Витамин В₁ (тиамин). Отсутствие этого витамина приводит к тяжелым нарушениям нервной системы, сердечно-сосудистым заболеваниям, атрофии мышц. Тиамин положительно влияет на способность к выздоровлению. Содержится в злаковых, чесноке, луке, молоке, мясе, рыбе, яйце.

Витамин В₂ (рибофлавин) необходим клеткам слизистой оболочки дыхательных путей, стимулирует рост, участвует в клеточном дыхании, в формировании эритроцитов. Рибофлавин предотвращает развитие катаракты, препятствует утомлению глаз. Содержится в молоке, яйцах, ракообразных, печени, помидорах.

Витамин В₅ помогает усвоению витаминов, участвует в энергетическом обмене, расщеплении жиров, углеводов и белков. Содержится в мясе, яйцах, овощах, печени, грибах, рыбе, пшенице.

Витамин В₆ (пиридоксин) задействован во многих функциях организма, особенно в улучшении физического и психического состояния, в иммунитете против рака и атеросклероза. Содержится во всех животных и растительных продуктах.

Витамин С (аскорбиновая кислота) является антиоксидантом, необходим для более чем 300 метаболических функций в организме и является самым востребованным организмом. Его используют для повышения иммунитета, лечения атеросклероза, в химиотерапии, при простудах, для защиты крови от аномальной коагуляции. Фрукты и овощи, особенно цитрусовые, очень богаты витамином С.

Витамин D (кальциферол) отвечает за минерализацию костей (в том числе и кальцием). Недостаток этого витамина приводит к рахиту, размягчению костей. Содержится в молоке, масле, жирной рыбе, яичном желтке, растительных жирах. В организме образуется под действием света, который превращает дегидрохолестерол кожи в провитамин D. Поэтому *умеренный* загар полезен организму.

Витамин Е (токоферол) стимулирует циркуляцию крови, регенерацию тканей, препятствует возникновению катаракты, анемии, укрепляет мышцы. Содержится в яичном желтке, молоке, печени, овощах, растительных маслах.

2.4.2. Ферменты (Энзимы)

Общая характеристика. Ферменты представляют важный класс белковых веществ (рис. 2.7), выполняющих роль катализаторов сотен тысяч метаболических реакций. Их также называют *энзимы* (от греч. *en* + *zyme* – «в дрожжах»).

Человечество узнало и использовало ферментативные процессы еще в древности, например, при производстве вина, уксуса, сыра, выпечке хлеба. Но научные исследования, заложившие основу ферментологии, начались только в XIX веке, с расшифровки структуры

Ключевые понятия

- Ферменты
- Энзимы
- Амилаза
- Протеаза
- Липаза
- Метаболизм

некоторых ферментов и исследования их природы и функций. В настоящее время описаны несколько тысяч ферментов, из которых более тысячи получены в чистом виде.

Являясь катализаторами, ферменты принимают участие в химических реакциях, но сами при этом не расходуются. Вспомним, что при изучении органической химии, при описании химических реакций, указывались и условия их протекания, в том числе и катализаторы. Например, реакции гидрирования катализируются Ni, Pt или Pd, этерификации – неорганическими кислотами и т. д. При описании химических превращений жиров, углеводов и белков, поступающих в организм с пищей, отмечалось, что их гидролиз и последующие процессы «сжигания» или рекомбинации, с образованием компонентов, свойственных данному организму, представляют собой ферментативные процессы.

Ферменты в качестве катализаторов могут увеличивать скорость реакций в миллионы и миллиарды раз, по сравнению с теми же реакциями при обычном катализе. Более того, в ходе реакций, катализируемых ферментами, не образуется побочных продуктов.

Ферменты в промышленных реакциях. По сравнению с реакциями, проводимыми в лабораторных условиях, промышленные процессы требуют получения больших объемов продуктов и меньших временных затрат. Реакции, лежащие в основе производства пива, сыров и других молочных продуктов, вина, уксуса, хлебобулочных изделий – все они протекают только в присутствии небольшого количества определенных ферментов (дрожжей).

Функции. Ферменты участвуют почти во всех превращениях в организме. Каждый фермент имеет специфическую функцию. В зависимости от функций, ферменты делят на: а) *пищеварительные* и б) *метаболические*.

Пищеварительные ферменты участвуют в переваривании пищи, отвечая за гидролиз питательных веществ: углеводов, белков, жиров (липидов). Они делятся на 3 типа: *амилаза, протеаза и липаза* (рис. 2.13).

Амилаза участвует в ассимиляции углеводов. Она находится в соке поджелудочной железы и желудочном соке. К амилазным ферментам относятся *лактаза* (расщепляет молочный сахар), *мальтаза* (гидролизует сахар из солода), *сахараза* (расщепляет сахарозу) и т. д. Эти ферменты действуют сразу, как только мы начинаем пережевывать пищу. Поэтому пища должна быть хорошо пережевана.



Рис. 2.13. Классификация пищеварительных ферментов

Протеаза содержится в желудочном, кишечном соке и соке поджелудочной железы. Она участвует в ассимиляции белков.

Липаза содержится в желудочном соке, в соке поджелудочной железы и в жирах пищи. Она участвует в ассимиляции жиров.

Вспомним, что в желудке также есть соляная кислота. Она не является ферментом, но создает нужную среду (рН) а также взаимодействует с пищеварительными ферментами, усиливая их действие.

Метаболические ферменты катализируют химические реакции в клетках. В отличие от пищеварительных ферментов, которые расщепляют компоненты пищи, метаболические ферменты «управляют» реакциями, обеспечивающими организм собственными белками, жирами и углеводами.

Роль рН. Каждое биохимическое превращение, катализируемое ферментами, протекает в определенной среде (характер которой выражается значением рН). Отклонение от нормы приводит к серь-

Примечание ✓

Метаболизм – процессы ассимиляции и диссимиляции веществ, поддерживающие жизнь в живых организмах.

Знаете ли вы?

Как показали исследования, ферменты очень чувствительны к теплу: при температуре 45-50 °С они разрушаются. Почему? Происходит их денатурация. Таким образом, для полноценного воздействия ферментов нужно есть сырые овощи и фрукты.



Рис. 2.12. Пищеварительные ферменты

езным нарушениям. Так, значение рН в крови составляет 7,35-7,45, а в цитоплазме – 4,5-5,5. Значение рН в пищеварительном тракте различно: в желудке кислая среда (рН=2), а в кишечнике среда щелочная (рН>8). Такой широкий диапазон рН обеспечивает все типы превращений, связанных с усвоением пищи.

Ферменты в продуктах питания. Процесс синтеза собственных ферментов в организме – не единственный их источник. Запас ферментов, существующий в организме, пополняется за счет энзимов, поступающих с пищей.

Ферменты содержатся в растительной и животной пище, особенно богаты ферментами авокадо, ананас, банан, капуста, пшеница.

Иногда, чтобы обеспечить потребность организма в определенных ферментах, назначают содержащие их лекарственные препараты (например, трипсин, липазу, амилазу и т. д.) Ферменты не производятся синтетически. То есть, лекарственные препараты содержат ферменты, выделенные из растительных или животных источников.

Следует учесть, что действие таких ферментов благоприятно для организма только при *соблюдении нормы*; превышение их дозировки так же пагубно для организма, как и их недостаток.

ОЦЕНИВАНИЕ

1. Задача некоторых ферментов состоит в синтезе сотен метаболических ферментов, необходимых организму в нужном месте и в нужное время. Объясните понятия: а) витамины; б) ферменты (энзимы).
2. Опишите первые открытия, которые объяснили важность: а) витаминов; б) ферментов.
3. Охарактеризуйте состав (элементарный) и роль: а) витаминов; б) ферментов (энзимов).
4. Охарактеризуйте типы витаминов и энзимов. Приведите примеры.
5. Объясните промышленную значимость ферментов.
6. Опишите витамины: а) А, В₁, В₂; б) В₅, В₆, С, D, Е. Опишите их роль для организма и содержание в продуктах питания.
7. Изучите этикетки на медикаментах, находящихся в домашней аптечке. Какие витамины (а) или энзимы (б) содержатся в них?

2.5. Высокомолекулярные синтетические соединения (ВМС)

После изучения этого параграфа вы будете способны:

- объяснять понятия *мономер, полимер, реакции полимеризации, поликонденсации, элементарное звено, степень полимеризации*;
- объяснять классификацию ВМС, их строение;
- объяснять методы получения пластмасс и каучуков, объяснять их свойства, описывать процесс вулканизации;
- оценивать экологический и экономический ущерб, вызванный неправильной утилизацией пластмасс;
- сравнивать натуральные, синтетические, искусственные волокна по их составу и свойствам;
- узнавать материалы, изготовленные из ВМС.

Полимеры, молекулы которых состоят из большого количества фрагментов, соединенных между собой химическими связями, называются *высокомолекулярными соединениями*.

2.5.1. Общая характеристика полимеров

По своему происхождению полимеры делятся на: натуральные, синтетические и искусственные. Натуральный каучук, крахмал, целлюлоза – это *природные полимеры*. Высокомолекулярные соединения живых организмов называют *биополимерами* (приведите примеры).

Полимеры, полученные химическим путем, называют *синтетическими*. С некоторыми из них (полиэтилен, синтетический каучук, капрон) вы уже знакомы при изучении свойств неопределенных соединений (алкенов, диенов), а также при изучении веществ с активными функциональными группами, способными вступать в реакции поликонденсации (аминокапроновая кислота, фенол с формальдегидом).

Как назвать вискозу и ацетилцеллюлозу (которые вы изучили раньше)?

Природные полимеры (например, целлюлоза), подвергнутые специальной химической обработке с целью повышения их качества, называются *искусственными полимерами*.

Высокомолекулярные соединения могут быть получены с помощью реакций полимеризации и поликонденсации (изученных ранее).



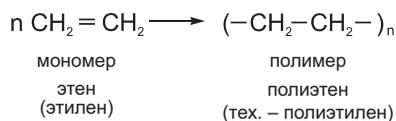
Ключевые понятия

- Натуральные и синтетические полимеры
- Биополимеры
- Полимеризация
- Поликонденсация
- Структурное звено полимера
- Степень полимеризации
- Линейные, разветвленные, сетчатые полимеры



Последовательное соединение молекул неопределенного вещества (называемых мономером), за счет разрыва более слабых связей *(п-связей), в результате которого образуется высокомолекулярное соединение, называется реакцией *полимеризации*.

Например:



Последовательное соединение молекул вещества, в результате которого наряду с высокомолекулярным веществом образуется и низкомолекулярный продукт (H_2O , NH_3), называется *поликонденсацией*.

Например:



Фрагмент молекулы, или группа атомов, которые повторяются в макромолекуле много раз, называется *структурным звеном полимера*.

Из приведенных уравнений реакций можно заметить, что в высокомолекулярных соединениях, полученных в результате реакции



Выполните!

Вспомните, к какому типу можно отнести реакцию получения изопренового каучука? Напишите уравнение этой реакции.

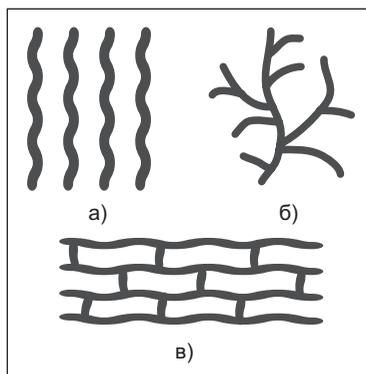


Рис. 2.14. Геометрические формы макромолекул полимера: а) линейная; б) разветвленная; в) сетчатая

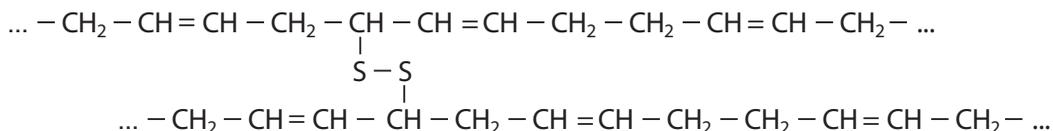
полимеризации, структурное звено *по своему составу* одинаково с исходным мономером. А для соединений, полученных реакцией поликонденсации, такого сходства не наблюдается.

В этих уравнениях n – это *степень полимеризации*. Значение n слева означает число молекул мономера, вступивших в реакцию, а n справа – число структурных звеньев. Степень полимеризации разных молекул одного и того же полимера имеет разную величину, поэтому находят среднюю степень полимеризации или *среднюю молекулярную массу* полимера. Например, полиэтилен со средней молекулярной массой, равной 28000, в действительности может содержать макромолекулы с молекулярной массой от 10000 до 46000. Соответственно средняя степень полимеризации полиэтилена равна 1000.

Классификация полимеров. По строению макромолекул полимеры делятся на: а) *линейные*; б) *разветвленные*; в) *сетчатые* (рис. 2.14).

Макромолекулы полиэтилена, полипропилена, капрона, целлюлозы являются практически линейными, а макромолекулы крахмала и гликогена – разветвленными.

При вулканизации каучука за счет атомов серы между макромолекулами возникают связи * (в местах разрыва π -связей или при замещении атомов водорода из группы CH_2), при этом образуется трехмерная сетка (каркас). Таким образом образуются *сетчатые полимеры*.



вулканизированный бутадиеновый каучук (резина)

Напомним, что не вулканизированный природный каучук уступает по своим свойствам вулканизированному: при нагревании размягчается, при замерзании – становится хрупким. Вулканизация повышает такие свойства каучука, как эластичность, термическая и механическая стабильность.

*При поликонденсации фенола и формальдегида в мягких условиях в присутствии щелочи образуется линейный полимер (новолак), а при более высокой температуре, в избытке альдегида – трехмерный полимер (бакелит).

По элементному составу полимеры делятся на: *углеводородные* (например, полиэтилен), *галогенопроизводные* (поливинилхлорид), *кислородсодержащие* (целлюлоза), *азотсодержащие* (капрон).

***Свойства полимеров.** По своим свойствам высокомолекулярные соединения отличаются от низкомолекулярных, из которых они получены. Поскольку высокомолекулярные соединения представляют собой смесь макромолекул с разной молекулярной массой, они не имеют четких физических характеристик (температур плавления, кипения и др.). Если нагреть линейный полимер (полиэтилен), то можно заметить, что сначала он размягчается, затем постепенно превращается в вязкую жидкость, которая при повышении температуры разлагается.

Большинство линейных полимеров с трудом растворяются в органических растворителях, образуя вязкие растворы. Сетчатые полимеры не растворяются и не плавятся. Они разрушаются при более высоких температурах. Чтобы вещество расплавилось или растворилось, необходимо преодолеть притяжение между молекулами. Эти силы во много раз прочнее

в случае линейных полимеров, по сравнению с низкомолекулярными веществами, поэтому соответствующие полимеры плавятся и растворяются труднее.

Сетчатые полимеры, в которых макромолекулы связаны между собой химическими связями, практически не растворяются и не плавятся.

Совокупность межмолекулярных сил придает полимерам механическую прочность. Это вместе с другими важными свойствами, такими как ярко выраженная химическая стабильность, маленькая плотность, позволяет широко применять полимеры в промышленности, сельском хозяйстве и в быту.

ОЦЕНИВАНИЕ

1. Как можно классифицировать полимеры по способам получения?
2. Дайте определение реакциям: а) полимеризации; *б) поликонденсации. Приведите по одному примеру для каждого типа реакции.
3. Выберите вещества, способные полимеризоваться: а) этен; б) метанол; в) уксусная кислота; г) бензол; д) хлорбензол; е) хлорэтен; ж) бута-1,3-диен.
- *4. Формальдегид является газом. Для удобства его полимеризуют (за счет связи $C=O$), превращая в твердое вещество (полиформальдегид), устойчивое при хранении. При медленном нагревании оно деполимеризуется в исходный альдегид. Напишите уравнения этих превращений.
5. На примере полимеризации пропена дайте определения понятиям: а) мономер; б) полимер; в) степень полимеризации.
6. Даны примеры: а) полиэтилен; б) полипропилен; *в) поливинилхлорид; г) натуральный каучук; д) вулканизированный бутадиеновый каучук (резина); е) крахмал; ж) целлюлоза; *з) капрон; *и) триацетилцеллюлоза. Распределите эти полимеры в три колонки по их строению: **A** (линейные); **B** (разветвленные); **B** (сетчатые).
7. Охарактеризуйте полимеры из колонки **A** и **B** (упражнение 6) по их отношению к нагреванию.
8. Напишите структурные формулы полимеров (из упражнения 6). Распределите их, исходя из качественного состава полимерных цепей: а) содержат только атомы углерода и водорода; б) содержат атомы углерода, водорода и кислорода; в) содержат атомы углерода, водорода, кислорода и азота.

2.5.2. Полимерные материалы

Синтетические полимеры используют для производства пластмасс, синтетических волокон, каучуков.

Пластические массы

Полимерные материалы, способные при нагревании становиться пластичными, а при охлаждении сохранять приданную им форму, называются *пластмассами*.

По своему составу пластмассы делятся на: *простые* и *сложные*. Простые пластмассы состоят из одного полимера с небольшими добавками стабилизаторов и красителей. Сложные пластмассы состоят из наполнителя, платификатора, красителя и других добавок, к которым добавляется расплавленный полимер, играющий роль связующего материала (вяжущее вещество). Например, для фенолформальдегидных смол в качестве наполнителей используют древесную муку или опилки, стекловолокно, текстильные материалы, бумагу. Эти на-



Ключевые понятия

- Термопластичные и терморективные полимеры
- Волокна натуральные, синтетические и искусственные
- Синтетические каучуки
- Природный каучук
- Вулканизированный каучук (резина)

Примечание

Из пластмасс изготавливают детали, заменяющие различные органы (имплантанты). Например, из полимеров на основе акриловых кислот изготавливают заменители костей, трахей, суставов, из политетрафторэтилена и полипропилена – кровеносные сосуды, из полиэтилена – «детали» для сердца, костей, суставы пальцев и др.



Знаете ли вы?

Тефлон спас статую Свободы! Построенная в 1883 году из медных пластин, прикрепленных к железным стержням с помощью 300 000 заклепок, весом 280 тонн, высотой около 50 м, на окраине Нью Йорка (США) возвышается статуя Свободы.

Под действием воды и воздуха она начала стремительно корродировать. США обратились ко всем ученым мира за помощью, объявляя, что «статуя Свободы теряет электроны», т. е. окисляется. Наиболее эффективным средством оказалась тефлоновая (политетрафторэтилен) покрытие.

полнители повышают механическую прочность полимерных изделий и снижают их стоимость.

По отношению к нагреванию пластмассы делятся на *термопластичные* и *термореактивные*. Термопластичные полимеры размягчаются при нагревании и могут приобрести любую форму, (сохраняя ее при охлаждении), которую они могут изменить при последующих нагреваниях. Это свойство присуще только линейным полимерам.

Термореактивные пластмассы изготавливают из полимеров, которые размягчаются при однократном нагревании, приобретая заданную форму, затем теряют пластичность, так как между молекулами возникают химические связи и полимер становится сетчатым. Например, резина (вулканизированный каучук) и бакелит являются термореактивными пластмассами.

Из пластмасс, полученных из полиэтилена, полипропилена, поливинилхлорида изготавливают электроизоляционные материалы, защитные пленки, водо- и газонепроницаемые ткани, трубы (рис. 2.15), предметы бытовой утвари (пакеты, посуду, канистры и пр.).



Рис. 2.15. Схема производства труб из пластической массы

Пластическая масса, получаемая на основе полистирола является термопластичной; при 80 °С она размягчается, затем плавится. Полистирол устойчив к воздействию кислот и щелочей, растворяется в бензоле и дихлорэтаноле. Благодаря этому изделия из полистирола можно формовать и склеивать. При продувании воздуха через расплавленный полистирол образуется расплавленный пенополистирол (пенопласт), который является хорошим тепло- и звукоизоляционным материалом.

Большое значение имеют пластмассы на основе полиметилметакрилата (органическое стекло или плексиглас) и политетрафторэтилена ($-(CF_2-CF_2)-_n$), называемого *тефлоном*. Последний плавится при температуре более 300 °С, не растворяется, обладает особой стабильностью по отношению к любым химическим реагентам. Из полиметилметакрилата изготавливают: стекла, пропускающие ультрафиолетовые лучи (около 70%), медицинские протезы, детали для лазерной техники, лаки. Из политетрафторэтилена изготавливают насосы, волокна, трубы, устойчивые к высоким температурам и агрессивным средам.

Предметы гигиены и санитарии, средства для упаковки медикаментов (флаконы, пленки и пр.) и другие изделия из пластмасс находят широкое применение в медицине. Их изготавливают из медико-биологических полимеров.

Медико-биологические полимеры должны отвечать определенным требованиям: а) нетоксичность; б) совместимость с живыми тканями; в) прочность; г) при разложении не выделять токсичных веществ.

Синтетические волокна

! Волокна, изготовленные на основе природных полимеров, видоизмененных химическим путем (вискоза, триацетат целлюлозы), называются *искусственными*. Волокна из полимеров, полученных химическим путем, называются *синтетическими*.

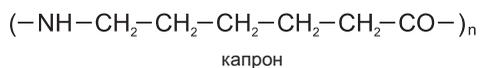
При продавливании расплавленного полимера через фильтры с отверстиями разного размера образуется тонкая струйка полимера, которая после охлаждения превращается в нить (волокно). При наматывании на бобину волокно вытягивается. В момент вытяжения волокна макромолекулы полимера ориентируются вдоль нити, тем самым придавая ей высокую прочность.

Этикетки на различных изделиях содержат информацию о природе волокна с целью правильного их хранения и использования. Рассмотрев этикетки на различных изделиях, мы узнаем, что они сделаны из полипропена, лавсана, нитрона, капрона, вискозы и др. (рис. 2.16). Из полипропенового волокна изготавливают также ковры, канаты, кабели и др.

Лавсан получают в результате реакции поликонденсации ароматической двухосновной карбоновой кислоты с этиленгликолем. Ткани из лавсана не мнутся, прочные, стабильны в больших интервалах температур (-70 ... +170 °C).

Из всех природных, синтетических и искусственных волокон нитрон является самым стойким к воздействию света и другим атмосферным явлениям. Нитрон очень похож на шерсть, поэтому из него изготавливают пальто, костюмы, меховые изделия и пр.

Капрон состоит из полиамидных молекул, в состав которых входят остатки аминокaproновой кислоты (с. 65):



Из капрона изготавливают предметы одежды, ковры, чехлы, рыболовные сети, различные технические детали. Недостатком капронового волокна является тот факт, что оно плавится при температуре чуть выше 200 °C и разрушается кислотами. Поэтому изделия из капрона рекомендуется гладить при низких температурах, а также соблюдать осторожность при работе с кислотами.

Синтетические каучуки. При изучении алкадиенов мы познакомились с природными и синтетическими каучуками (бутадиеновым и изопреновым), последние производят в промышленности химическим путем. В результате обработки каучука серой (вулканизация)



Рис. 2.16. Изделия из синтетических волокон



Рис. 2.17. Покрышки из каучука

усиливаются его эластичность и устойчивость к повышенным и пониженным температурам.

Из синтетического каучука изготавливают различные технические детали, обувь, покрышки для всех видов наземного транспорта (рис. 2.17).

ОЦЕНИВАНИЕ

1. Дайте определение пластическим массам. Как классифицировать их по: а) составу; б) отношению к нагреванию? Приведите примеры.
2. Пластмассовую посуду, в которой продаются прохладительные напитки, не рекомендуется использовать при повышенных температурах. Почему? Определите устойчивость пластиковой бутылки к нагреванию, налив в нее горячую воду.
3. Приведите примеры натуральных, синтетических и искусственных волокон. Охарактеризуйте технологический процесс производства волокна и объясните, почему вытягивание повышает механическую прочность волокна.
4. Как отличить: а) ткань из льна от ткани из капрона; б) ткань из натурального шелка от ткани из хлопка?
5. Какой реакцией (полимеризации или поликонденсации) получают волокна: а) полиэтилена; б) полипропена; в) капрона?
6. Рассчитайте степень полимеризации полипропилена, относительная молекулярная масса которого равна 21 000.
- *7. Рассчитайте массу триацетилцеллюлозы, содержащей 10% примесей, которую можно получить из целлюлозы массой 150 кг.
8. Изучите этикетки на различных изделиях из волокон, которые есть в вашем доме. Оцените свойства и соответствие волокна типу текстильного изделия: механические качества, гигроскопичность, гигиеничность, эстетичность.

Запомните!

- Существует три типа волокон: природные, искусственные и синтетические.
- Синтетические полимеры получают химическим путем.
- Реакциями получения полимеров являются: полимеризация, поликонденсация.
- Из полимеров производят пластические массы, синтетические волокна, каучуки.

ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА 2



Изучение свойств высокомолекулярных соединений

Повторите *Правила работы с химическими веществами (с. 20)*

Оборудование: газовая горелка или спиртовка, тигельные щипцы, стеклянная палочка, пипетка.

Реактивы: образцы пластмасс (полиэтилен, полиметилметакрилат), природных и синтетических волокон (шерсть, хлопок, капрон), раствор гидроксида натрия NaOH (10%).

1. Изучение свойств пластических масс.

Идентификация полиэтилена и полиметилметакрилата

Изучите внешний вид образцов пластмасс: цвет, плотность, эластичность, прозрачность или непрозрачность (мутность), вес. Внимательно исследуйте пластмассы из полиэтилена и полиметилмета-

крилата. Можно наблюдать, что пластмассы из полиэтилена различной окраски, они жирные на ощупь, полупрозрачные, механически прочные. А изделия из полиметилметакрилата (органическое стекло) могут быть как окрашены, так и не окрашены, прозрачны, механически прочны.

Отношение к нагреванию. Закрепите в щипцах горизонтально жестяную пластину, поместите на нее образец пластмассы и нагрейте пластину в том месте, где находится пластмасса. Пластмасса размягчается. Стеклопалочкой или спичкой попытайтесь вытянуть нить. Повторите аналогичную операцию с органическим стеклом. Вы сможете увидеть, что оно тоже размягчается, но при вытягивании нить не образуется.

Характер горения. Возьмите щипцами образец полиэтилена и подержите его над пламенем. Наблюдайте возгорание полимера и горение его синим пламенем. При этом распространяется запах, похожий на запах горящей парафиновой свечи. При горении полиэтилена падают капли расплавленного вещества. Уберите полимер из пламени. Полимер будет продолжать гореть.

Повторите аналогичную операцию с образцом органического стекла. Оргстекло горит желтым пламенем с синим ободком, при этом распространяется запах эфира.

Зафиксируйте свои наблюдения в таблице.

2. Изучение свойств волокон и их идентификация

В трех пронумерованных пакетах находятся образцы природных и синтетических волокон: шерсть, хлопок, капрон. Изучите их внешний вид и определите содержимое каждого пакета, используя для этого следующую информацию.

Шерсть. Возгорается и горит медленно, распространяя запах жженных перьев. После сгорания остается черный шарик, который растворяется в 10%-ном растворе гидроксида натрия (NaOH).

Хлопок. Горит быстро, распространяя запах жженой бумаги. После сжигания остается серая зола, которая не растворяется в 10%-ном растворе гидроксида натрия (NaOH), но набухает в нем.

Капрон. При слабом нагревании начинает плавиться, образуя темный шарик, который потом затвердевает. Из расплава можно вытянуть нить. При горении распространяет неприятный запах. Не растворяется в 10%-ном растворе гидроксида натрия (NaOH).

Наблюдения занесите в таблицу, предварительно перенеся ее в тетрадь.

Исследуемый образец	Отношение к нагреванию. Характер пламени	Растворимость в 10%-ном растворе гидроксида натрия (NaOH)

Планирование и выполнение эксперимента



После изучения этой главы вы будете способны:

- объяснять основные понятия теории строения органических веществ, способы их получения и химическую связь, типы изомерии;
- описывать гомологические ряды углеводородов и их производных, типы изомерии, присущие им;
- объяснять причинно-следственные связи между строением и свойствами веществ;
- выводить, объяснять и приводить примеры генетической связи между различными типами углеводородов и другими классами органических веществ;
- выполнять упражнения, решать комплексные теоретические и экспериментальные задачи;
- пользуясь вышеназванными компетенциями разрабатывать и выполнять исследовательские работы «Органическая химия в творчестве лицеев».

3.1. Связь между составом-строением-свойствами

При изучении основных положений теории строения органических веществ мы убедились, что для понимания и прогнозирования свойств органических веществ необходимо знать их состав, химическое, электронное и пространственное строение. Также, пользуясь понятиями гомологии и изомерии, можно устанавливать связи между строением и свойствами веществ.

Вещества, молекулы которых сходны по строению и свойствам, но отличающиеся на одну или несколько групп CH_2 , называются *гомологами*. Зная некоторых представителей этого ряда, можно охарактеризовать свойства, присущие всем представителям данного гомологического ряда.

Связь между строением и свойствами вытекает также из понятия *изомер*.

Вещества, молекулы которых имеют одинаковый качественный и количественный состав, но отличаются по своему строению, а следовательно, и по свойствам, называются *изомерами*. (с. 8).

Первый шаг в изучении органической химии состоит в распределении углеводородов по гомологическим рядам: а) с не замкнутым и замкнутым (циклическим) углеродным скелетом; б) предельные, непредельные и ароматические. Впоследствии мы убедились, что при замене атома водорода в этих углеводородах на определенные функциональные группы ($-\text{X}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{CH}=\text{O}$, $-\text{COOH}$ и др.) получают классы монопроизводных органических веществ (галогенопроизводные, спирты, амины, альдегиды, карбоновые кислоты и др.) и полифункциональные (углеводы, аминокислоты и др.).

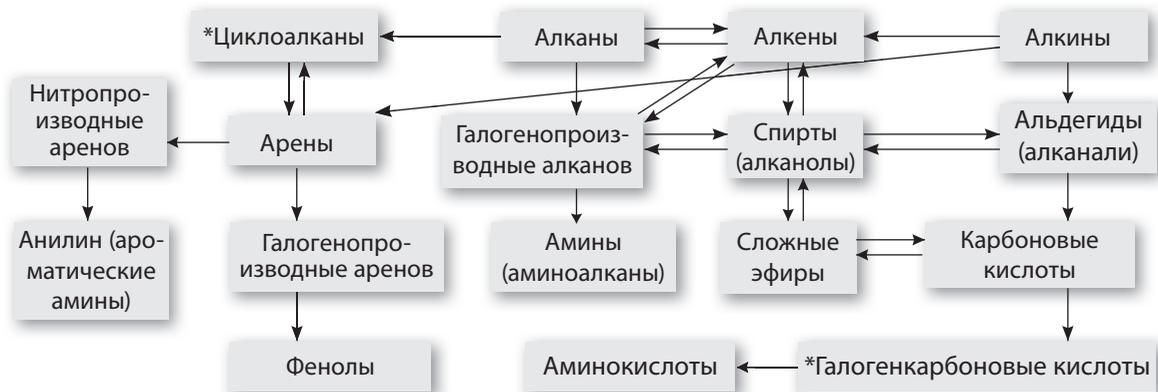
*Рассматривая взаимосвязь между электронным строением и свойствами, можно убедиться, что условно все вещества можно распределить по состоянию атома углерода в молекуле, т.е. по типу гибридизации атома углерода: C_{sp^3} (с участием всех валентных электронов атома углерода), C_{sp^2} и C_{sp} . При перекрывании гибридных орбиталей образуется σ -связь (более прочная), а при перекрывании негибридных орбиталей – π -связь (менее прочная).

Химическая активность веществ во многом зависит от последовательности соединений атомов в молекуле, от их взаимного влияния друг на друга. Принимая это во внимание, можно ответить на многие вопросы, в частности, почему:

- непредельные соединения более активны, чем предельные;

- бензол, будучи сильно ненасыщенным (непредельным) веществом, стабильнее многих других непредельных соединений;
- бензольное ядро в молекулах толуола, фенола, анилина является более реакционноспособным, особенно в положениях 2, 4, 6;
- амины проявляют основные свойства (реагируют с кислотами), а спирты, фенолы, карбоновые кислоты обладают кислотными свойствами.

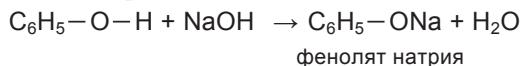
В основе генетической связи между углеводородами и их производными (классами органических веществ) лежит взаимосвязь между строением и свойствами. Например:



Связь между строением и свойствами

3.2. органических и неорганических веществ

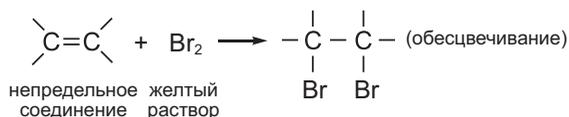
Если сравнить схемы генетических связей между органическими и неорганическими веществами, можно заметить сходства: как у одних, так и у других прослеживается взаимосвязь между строением и свойствами. Например, для неорганических веществ, изученных ранее, кислоты реагируют не только с основаниями, но и с другими основными агентами: металлами, их оксидами и некоторыми солями. И, наоборот, основания реагируют не только с кислотами, а и с другими кислотными агентами: неметаллами, их оксидами, некоторыми солями. Это же проявляется и для органических веществ. Например, фенол C_6H_5-OH не относится к основаниям, а является кислотой, потому что реагирует с металлами и основаниями; химическая связь из гидроксильной группы сильно поляризована, вследствие чего атом водорода легко отщепляется:



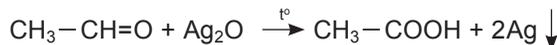
Аналогия между классами органических и неорганических веществ позволяет легко описать свойства карбоновых кислот в сравнении с неорганическими кислотами:

Неорганические кислоты	Карбоновые кислоты
а) $H_2SO_4 + Mg = MgSO_4 + H_2\uparrow$	а) $2HCOOH + Mg \rightarrow (HCOO)_2Mg + H_2\uparrow$
б) $HCl + NaOH = NaCl + H_2O$	б) $CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$
в) $2HCl + Na_2CO_3 = 2NaCl + CO_2\uparrow + H_2O$	в) $2CH_3COOH + Na_2CO_3 \rightarrow 2CH_3COONa + CO_2\uparrow + H_2O$

Идентификация органических веществ. Взаимосвязь между строением и свойствами является проводником при теоретическом и экспериментальном изучении свойств органических веществ. Таким образом, на основании этой взаимосвязи становится возможным идентифицировать органические вещества (углеводороды или другие классы органических веществ). Например, вещества, обесцвечивающие бромную воду, являются непредельными (за счет присоединения брома по месту двойной связи):



Ароматические соединения, такие как фенол или анилин, при обработке бромной водой, образуют белые осадки 2,4,6-трибромфенола или 2,4,6-триброманилина, а молекулы, содержащие альдегидную группу $-\text{CH}=\text{O}$ (альдегиды, муравьиная кислота, глюкоза) отличаются способностью легко окисляться, давая реакцию серебряного зеркала (с аммиачным раствором оксида серебра Ag_2O), например:



ОЦЕНИВАНИЕ



Работа в группе

1. Напишите общие формулы соответствующих классов органических веществ, к которым относятся нижеприведенные вещества:
а) этан; б) этен; в) этин; г) бута-1,3-диен; д) бензол; *е) нитробензол; ж) хлорэтан; *з) циклогексан; и) этанол; к) этаналь; *л) фенол; м) уксусная кислота; н) этилацетат; *о) анилин.
2. Приведите по одному гомологу для каждого вещества, описанного в *упр. 1*.
- *3. Напишите по одному изомеру для каждого вещества, описанного в *упр. 1*. (там, где это возможно) и назовите их.
4. Напишите по одному методу получения веществ, описанных в *упр. 1*.
5. Напишите по два уравнения реакций для веществ, описанных в *упр. 1*.
6. Какие вещества (из пар а-з) являются химически более активными:
а) этан или этен; *д) анилин или бензол;
б) ацетилен или фенол; *е) муравьиная или стеариновая кислота;
в) бензол или фенол; ж) уксусная или соляная кислота?
г) этанол или фенол;
Аргументируйте свой ответ.
7. Приведите два варианта генетических связей для веществ, описанных в *упр. 1*.
8. Напишите по одному примеру реакций для каждого из приведенных ниже типов химических реакций: а) гидрирования; б) галогенирования; *в) дегалогенирования; г) гидратации; д) дегидратации; ж) окисления; з) восстановления; и) гидролиза; к) этерификации; л) полимеризации; *м) деполимеризации.
9. Изучите схему генетической связи, *стр. 73*. Разделите ее (с помощью учителя) на 3-4 части. Распределите задания, заполните каждый участок схемы: а) общими формулами; б) формулами конкретных веществ.
10. Разработайте схему генетической связи для уксусной кислоты, проводя аналогию с соляной кислотой. Напишите и сравните уравнения реакций.

ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА 3



Обобщение по курсу органической химии

Повторите *Правила работы с химическими веществами (с. 20)*

Практические работы по обобщению знаний могут носить различный характер. Они могут представлять собой задания: на обнаружение веществ, на разделение смесей, на определение массовых долей компонентов смеси, на синтез определенных веществ и др. Для выполнения такого типа практических работ требуется применение всех приобретенных знаний и сформированных

компетенций при изучении органической химии. Они позволят выполнить заданные экспериментальные задачи, применяя следующие приемы:

- 1) определение характерных общих свойств ряда углеводородов или других классов органических веществ, например, для *алкенов*, *алкинов* свойства непредельных веществ, для *аминов* – основных свойств, для *аминокислот* – амфотерные свойства;
- 2) определение особенностей ряда углеводородов или классов органических веществ (например, отличие муравьиной кислоты от других карбоновых кислот объясняется наличием в ней альдегидной группы и, следовательно, присущими ей свойствами альдегидов);
- 3) сравнение свойств разных типов углеводородов или классов органических веществ, выявление сходств и различий между ними (например, фенол и анилин являются активными ароматическими веществами и с водным раствором брома образуют трибромпроизводные, выпадающие в виде белых осадков, но отличающиеся наличием разных функциональных групп: фенол обладает кислотным характером, анилин – основным, что позволяет их отделять друг от друга).

Экспериментальные задачи (при необходимости работать под тягой)

Для выполнения экспериментальной работы на каждом ученическом столе должен быть определенный набор реактивов и оборудования. Учащиеся самостоятельно должны выбрать все необходимое для выполнения эксперимента. В кабинете должны быть справочники по органической химии, которыми можно воспользоваться по необходимости.

I. Идентификация органических веществ

1. Докажите, что сахароза содержит углерод.
2. В трех пронумерованных пробирках находятся водные растворы: а) глицерина; б) формальдегида; в) муравьиной кислоты. Выберите реактивы, с помощью которых можно идентифицировать названные вещества. Разработайте схему анализа, напишите уравнения реакций и укажите условия их протекания. Идентифицируйте содержимое пробирок.
3. Разработайте схемы анализа, с помощью которых можно определить содержимое трех пробирок: а) карбид кальция, оксид кальция, карбонат кальция; б) этанол, глицерин, раствор фенола; в) бензол, анилин, фенол (раствор); г) фенол (раствор), муравьиная кислота, уксусная кислота; д) глюкоза, сахар, крахмал; е) фенол (раствор), формалин, глицерин (раствор).
4. Экспериментально докажите, что поливинилхлорид и хлороформ (CHCl_3) содержат хлор (вспомните пробу по Бельштейну).
5. Поместите в пробирку пять капель этанола и раствора перманганата калия, затем прибавьте каплю концентрированной серной кислоты (**Осторожно!**). Перемешивая, нагрейте. Что наблюдается? Изменяется ли цвет раствора? Чувствуется ли запах? Объясните наблюдаемые явления, приведите уравнения реакций.

II. Разделение смесей и определение массовых долей компонентов

6. Поместите в пробирку 5 мл смеси бензола и этанола. Отделите бензол и определите массовую долю компонентов в смеси.
7. Имеется смесь карбида и оксида кальция. Как экспериментально определить массовые доли компонентов в смеси?
8. В сосуде находится смесь гексана, фенола и анилина. Разделите эту смесь на составляющие. Определите массовую долю гексана в исходной смеси.

Планирование и выполнение эксперимента

Определите тип экспериментальной задачи:

- а) изучение физических свойств;
- б) отделение/очистка;
- в) идентификация;
- г) синтез.

↓

Разработайте план работы.

↓

Напишите уравнения соответствующих реакций.

↓

Составьте план выполнения каждого опыта.

↓

Выполните опыты.

↓

Сделайте выводы.

ОБОБЩЕНИЕ ПО КУРСУ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Реальный профиль

Время работы – 40 минут

1. Напишите общие формулы углеводов или классов органических соединений, к которым принадлежат следующие вещества: а) бутан; б) бромэтан; в) пропен; г) этин; д) бензол; е) пропан-2-ол; ж) этаналь; з) бутановая кислота.
2. Напишите по одному гомологу для каждого вещества, приведенного в *упражнении 1*.
3. Приведите по одному методу получения каждого вещества из *упражнения 1*.
4. Приведите по одному примеру химических реакций, характерных для веществ из *упражнения 1*.
5. Напишите по одному примеру для каждого из предложенных типов реакций:
 - а) гидрирования; б) галогенирования; в) гидратации; г) дегидратации; д) окисления; е) восстановления.
6. Определите формулу одноосновной карбоновой кислоты, если известно, что на нейтрализацию ее массой 3,7 г израсходован раствор гидроксида калия объемом 5 мл, массовая доля растворенного вещества в котором составляет 40% (плотность 1,4 г/мл).

Исследовательская деятельность:***3.3. «Органическая химия в творчестве лицейстов»**

Работы (проекты) направлены на:

- стимулирование творчества учащихся,
- развитие их способностей по выявлению новых связей между различными понятиями,
- формирование компетенций принятия решений и разработки собственных путей решения поставленных задач.

Работы могут выполняться индивидуально или в группах. Ниже приводится примерный перечень тем, из которых можно выбрать одну тему, интересующую учащихся, принимая во внимание требования к выполнению, оформлению и защите работ.

Тематика исследовательских работ:

- 1) Многообразие органических веществ.
- 2) Систематическая номенклатура различных типов углеводов.
- 3) Номенклатура основных классов органических веществ.
- 4) Виды изомерии, характерные для углеводов.
- 5) Виды изомерии, характерные для основных классов органических веществ.
- 6) Реакции замещения в органической химии.
- 7) Реакции присоединения в органической химии.
- 8) Реакции окисления в органической химии.
- 9) Генетическая связь между углеводами и классами органических веществ.
- 10) Реакции гидролиза и гидратации в органической химии.
- 11) Реакции галогенирования в органической химии.
- 12) Особенности поведения (особые свойства) органических веществ.
- 13) Природные источники органических веществ.
- 14) Роль жиров в организме.
- 15) Эссенции и запахи.
- 16) Взаимосвязь между строением и свойствами органических веществ.
- 17) Реакции идентификации органических веществ.
- 18) Экспериментальное доказательство химических свойств органических веществ.
- 19) Применение органических веществ, основанное на физических свойствах.

20) Применение органических веществ, основанное на химических свойствах и биологической активности.

21) Методы защиты окружающей среды от загрязнения органическими веществами.

22) Связь между органической и неорганической химией (внутрипредметные связи).

23) Взаимосвязь между органическими веществами и дисциплинами, изучаемыми в лицейском звене (полезную информацию смотри на с. 42, 47, 61).

Структура работы:

а) титульный лист; б) введение (цели, задачи, ценность исследования, актуальность); в) собственно исследование (личный вклад); г) выводы и предложения; д) библиография.

Библиографические источники. Информацию для выполнения работы можно почерпнуть из учебников, научной литературы, журналов, газет и из всемирной сети INTERNET. Для поиска в сети INTERNET можно воспользоваться следующими ссылками:

www.google.com (введение ключевых слов для поиска информации);

www.chemnet.ru

www.alhimik.ru

www.school-collection.edu.ru

www.school.edu.ru

Содержание работы. Работа должна содержать обязательную информацию, структурированную по главам (разделам), объяснение основных понятий, дополнение информацией из других смежных областей. Авторы работы могут сформулировать вопросы, задачи, а также предложения к их решению.

По теме **Многообразие органических соединений** могут быть приведены объяснения этого явления: вариативность углеродного скелета, типов химической связи, видов гибридизации атома углерода. Здесь же можно привести описание явления гомологии (на примере углеводов и других классов органических соединений), явления изомерии и типов изомерии (скелета, положения заместителей и кратных связей, пространственной, функциональной).

Если выбрана тема **Особенности состава органических веществ**, можно привести вещества, обладающие специфическими свойствами (например, *алкины с положением тройной связи при первом атоме углерода (ацетиленовый водород)* способны вступать в реакции замещения, *муравьиная кислота* обладает свойствами альдегидов), объяснив вначале характерные свойства (*алкины* являются непредельными соединениями, *муравьиная кислота* – представитель карбоновых кислот), а потом, в сравнении, продемонстрировать специфические свойства предложенных веществ, приведя при этом необходимые аргументы из взаимосвязи **строение – свойства**.

При выполнении работы по теме **Взаимосвязь между органическими веществами и дисциплинами, изучаемыми в лицейском звене** вы можете встретиться с некоторыми трудностями. В этом случае определите конкретную область исследования, например, *Природные источники углеводов*. Установите взаимосвязь между органическими веществами и:

а) **географией**, указав области (регион, страны) месторождений нефти, их распространенность и характеристики;

б) **физикой**, объяснив, что природный газ и нефть представляют собой смесь углеводов, продемонстрировав их агрегатное состояние, температуру кипения, фракции разделения, их физические свойства и др.;

в) **языками общения** (русский, румынский, иностранный) (номенклатура);

г) **историей** (времена античности и XVIII–XX в.в.);

д) **математикой** (решение расчетных задач);

ж) **информатикой** (моделирование структурных формул, поиск информации, например, о горючести и др.);

з) **черчением, архитектурой** (моделирование формул) и др.

РЕАКЦИИ В ХИМИЧЕСКОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

(для реального профиля)

Закономерности протекания

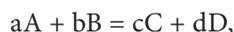
4.1. химических реакций

После изучения этого параграфа вы будете способны:

- выводить понятие *теплового эффекта* химической реакции;
- записывать термохимические уравнения и выполнять расчеты на их основе;
- давать определение понятиям *гомогенная система, гетерогенная система*;
- давать определение понятию *скорость химической реакции (СХР)*;
- выводить математическое выражение для СХР;
- объяснять влияние различных факторов на СХР;
- давать определение и объяснять *обратимые и необратимые процессы, химическое равновесие*;
- объяснять условия *смещения химического равновесия* и применять их на практике;
- объяснять понятия *катализ и катализатор*;
- демонстрировать применение катализа в химии и в жизни;
- выполнять химический эксперимент.

4.1.1. Классификация химических реакций

Химические свойства веществ проявляются в химических реакциях. Химическая реакция в общем виде может быть представлена следующим образом:



где вещества А и В, вступающие в реакцию, называются *реагентами* (или *исходными веществами*), а вещества С и D, образовавшиеся в результате реакции – *продуктами реакции* (или *конечными продуктами*). Параметры а, b, с, d в уравнении реакции называются *стехиометрическими коэффициентами*.

Классификация химических реакций по различным критериям представлена в *таблице 4.1*.

Таблица 4.1. Классификация химических реакций

Критерий классификации	Типы химических реакций	Примеры
1. Число и состав исходных веществ и продуктов реакции	а) соединения б) разложения в) замещения г) обмена	а) $2Zn + O_2 = 2ZnO$ б) $CaCO_3 = CaO + CO_2 \uparrow$ в) $Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2 \uparrow$ г) $NaOH + HCl = NaCl + H_2O$
2. Тепловой эффект	а) экзотермические (с выделением тепла, света) б) эндотермические (с поглощением тепла, света)	а) $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 + Q$ б) $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2 - Q$

Критерий классификации	Типы химических реакций	Примеры
3. Изменение степени окисления	а) окислительно-восстановительные б) без изменения степени окисления	а) $2\overset{0}{\text{Zn}} + \overset{0}{\text{O}_2} = 2\overset{+2}{\text{Zn}}\overset{-2}{\text{O}}$ б) $\overset{+2}{\text{Cu}}\overset{-2}{(\text{OH})}_2 = \overset{+2}{\text{Cu}}\overset{-2}{\text{O}} + \overset{+1}{\text{H}}\overset{-2}{\text{O}}$
4. Направление протекания реакции	а) обратимые б) необратимые	а) $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$ б) $2\text{Al} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{H}_2 \uparrow$
5. Участие катализатора	а) каталитические б) некаталитические	а) $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \xrightleftharpoons{[\text{Fe}]} 2\text{NH}_3$ б) $2\text{Zn} + \text{O}_2 = 2\text{ZnO}$
6. Агрегатное состояние веществ	а) гомогенные б) гетерогенные	а) $2\text{NO}_{(r)} + \text{O}_{2(r)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(r)}$ б) $\text{FeO}_{(тв)} + \text{CO}_{(r)} \rightleftharpoons \text{Fe}_{(тв)} + \text{CO}_{2(r)}$

ОЦЕНИВАНИЕ

- Укажите реагенты и продукты реакций:
 - $3\text{KOH} + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{K}_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$
 - $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2 - Q$
- Укажите тип каждой из приведенных реакций:
 - $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + 2\text{HCl}$
 - $\text{Mg}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 = 2\text{MgO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{Fe} + \text{CuSO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{Cu}$
 - $\text{PCl}_5 \rightleftharpoons \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2 - Q$
 - $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2 + Q$
- Напишите и уравняйте реакции обмена:
 - гидроксид калия + серная кислота → сульфат калия + вода;
 - ортофосфат натрия + нитрат серебра → ортофосфат серебра + нитрат натрия;
 - сульфит калия + азотная кислота → нитрат калия + оксид серы (IV) + вода.
- Для данных схем установите степени окисления элементов, укажите окислитель и восстановитель, процессы окисления и восстановления, расставьте коэффициенты методом электронного баланса и напишите *уравнения* реакций.
 - $\text{HCl} + \text{CrO}_3 \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{CrCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{Fe} + \text{KNO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{KFeO}_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{KClO}_3 + \text{KOH} + \text{MnO}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{KCl}$
- Пользуясь ключевыми словами «окисляться», «присоединение», «принимать», «отдача», «восстанавливаться», «терять», заполните пропуски в приведенных фразах так, чтобы они были верны с точки зрения химии.
 - окисление – это процесс ... электронов;
 - восстановление – это процесс ... электронов;
 - окислитель – это вещество, которое ... электроны;
 - восстановитель – это вещество, которое ... электроны;
 - в химических реакциях окислитель ... , а восстановитель



Работа в группе

6. Пользуясь таб. 4.1, приведите примеры химических реакций из курса органической химии. Напишите уравнения соответствующих реакций.

4.1.2. Реакции экзо- и эндотермические. Тепловые эффекты химических реакций

Химические реакции зачастую сопровождаются поглощением или выделением тепла или света.

Реакции, сопровождаемые выделением тепла или света, называются *экзотермическими* (экзо – «наружу»).

Реакции, сопровождаемые поглощением тепла или света, называются *эндотермическими* (эндо – «вовнутрь»).



Количество теплоты, которое выделяется или поглощается в химической реакции, называется *тепловым эффектом химической реакции*.

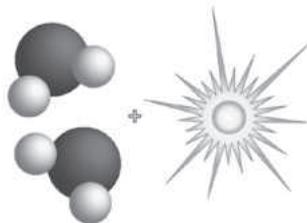
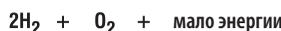
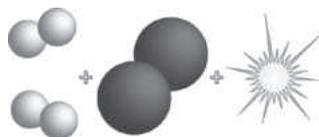


Рис 4.1. Вспышка – результат экзотермической реакции.

Тепловой эффект реакции Q измеряется в кДж и записывается в правой части уравнения реакции со знаком «+», если теплота выделяется, и со знаком «-», если теплота поглощается. Например:

экзотермическая реакция:

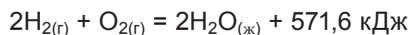


эндотермическая реакция:



Уравнение реакции, в котором указан тепловой эффект, называется *термохимическим уравнением*.

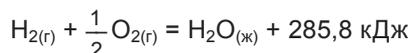
По термохимическим уравнениям можно производить различные расчеты, используя соотношения между количеством теплоты, участвующим в реакции, и количеством вещества всех участников процесса. В химических уравнениях коэффициенты представляют собой количество вещества, а в термохимических уравнениях допускаются дробные коэффициенты. Например, уравнение реакции



термохимическое уравнение

показывает, что при присоединении водорода количеством вещества 2 моль к кислороду количеством вещества 1 моль выделяется 571,6 кДж теплоты.

Следующее уравнение

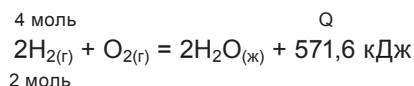


показывает, что при соединении водорода количеством вещества 1 моль с кислородом количеством вещества 0,5 моль образуется вода количеством вещества 1 моль и выделяется 285,8 кДж теплоты, т. е. в два раза меньше, чем в первой реакции.

Рассмотрим способы решения задач на основе термохимических уравнений.

I. Вычисление количества теплоты по количеству вещества, участвующего в реакции

Пример 1. Рассчитайте количество теплоты, выделяемой при сгорании водорода количеством вещества 4 моль по термохимическому уравнению:



Дано:
 $\nu(\text{H}_2) = 4 \text{ моль}$
 $Q - ?$

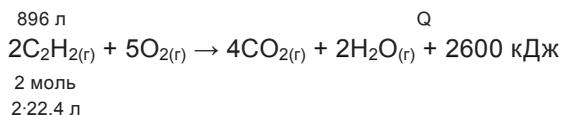
Решение:
 Логическая схема:
 По уравнению: 2 моль H_2 – выделяется 571,6 кДж теплоты.
 По условию: 4 моль H_2 – выделяется Q кДж теплоты.

$$Q = \frac{4 \text{ моль} \cdot 571,6 \text{ кДж}}{2 \text{ моль}} = 1143,2 \text{ кДж}$$

Ответ: выделяется 1143,2 кДж теплоты.

II. Вычисление количества теплоты по известному объему газа и тепловому эффекту химической реакции

Пример 2. Рассчитайте количество теплоты, выделяемой при сгорании ацетилена объемом 896 л (н. у.) по термохимическому уравнению:



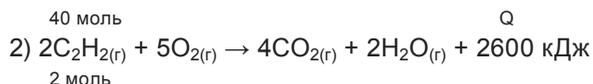
Дано:
 $\nu(\text{C}_2\text{H}_2) = 896 \text{ л}$
 $Q - ?$

Решение:
 Первый способ:
 Логическая схема:
 По уравнению: 44,8 л C_2H_2 – выделяется 2600 кДж теплоты.
 По условию: 896 л C_2H_2 – выделяется Q кДж теплоты.

$$Q = \frac{896 \text{ л} \cdot 2600 \text{ кДж}}{44,8 \text{ л}} = 52000 \text{ кДж}$$

Второй способ:

$$1) \nu(\text{C}_2\text{H}_2) = \frac{896 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 40 \text{ моль}$$



$$Q = \frac{40 \text{ моль} \cdot 2600 \text{ кДж}}{2 \text{ моль}} = 52000 \text{ кДж}$$

В этой реакции выделяется большое количество тепла, что находит применение при сварке и резке металлов.

Ответ: выделяется 52000 кДж теплоты.



Выполните!

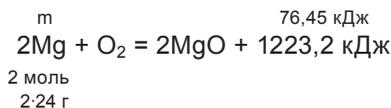
Сравните различные способы решения задач.

III. Вычисление количества вещества, массы или объема реагирующего вещества или продукта реакции по известному количеству теплоты

Выполните!

Какие расчеты можно выполнить по известной величине теплового эффекта? Составьте и решите задачу.

Пример 3. По термохимическому уравнению рассчитайте массу магния, если известно, что при сгорании его навески выделяется 76,45 кДж тепла.



Дано:

$$\frac{Q = 76,45 \text{ кДж}}{m(\text{Mg}) - ?}$$

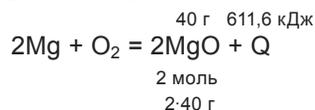
Решение: $m(\text{Mg}) = \frac{48 \text{ г} \cdot 76,45 \text{ кДж}}{1223,2 \text{ кДж}} = 3 \text{ г}$

Ответ: $m(\text{Mg}) = 3 \text{ г}$.

IV. Вычисление теплового эффекта реакции по количеству вещества (массе, объему) и количеству теплоты

Пример 4. Рассчитайте тепловой эффект реакции горения магния в кислороде, если известно, что при образовании оксида магния массой 40 г, выделяется 611,6 кДж теплоты.

Термохимическое уравнение реакции:



Дано:

$$\frac{m(\text{Mg}) = 40 \text{ г}}{Q_1 = 611,6 \text{ кДж}} \\ Q - ?$$

Решение:

Первый способ:

Логическая схема:

По уравнению: 80 г MgO – выделяется Q кДж

По условию: 40 г MgO ... 611,6 кДж

$$Q = \frac{611,6 \text{ кДж} \cdot 80 \text{ г}}{40 \text{ г}} = 1223,2 \text{ кДж}$$

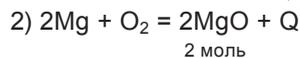
Термохимическое уравнение реакции:



Второй способ:

$$1) \nu(\text{MgO}) = \frac{40 \text{ г}}{40 \text{ г/моль}} = 1 \text{ моль}$$

1 моль 611,6 кДж



$$Q = \frac{611,6 \text{ кДж} \cdot 2 \text{ моль}}{1 \text{ моль}} = 1223,2 \text{ кДж}$$

Ответ: тепловой эффект реакции $Q = 1223,2 \text{ кДж}$.

ОЦЕНИВАНИЕ

- Выберите верные утверждения: реакция может быть экзотермической, если:
 - на разрыв химических связей в исходных веществах затрачено меньше энергии, чем ее выделится при образовании продуктов реакции;
 - является реакцией обмена;
 - является реакцией разложения;
 - является реакцией нейтрализации.

- Выберите экзотермические реакции:
 - получение оксида азота (II) из азота и кислорода;
 - реакция нейтрализации;
 - разложение карбонатов при прокаливании;
 - получение аммиака из простых веществ.
- По термохимическому уравнению реакции горения водорода $2\text{H}_{2(r)} + \text{O}_{2(r)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(r)} + 483,2 \text{ кДж}$ вычислите количество теплоты, выделяемой при образовании воды массой 180 г.
- Вычислите тепловой эффект и напишите термохимическое уравнение реакции горения метана, если известно, что при сгорании его объемом 100 л (н. у.) выделяется 3582 кДж теплоты.
- Вычислите тепловой эффект реакции и составьте термохимическое уравнение, если известно, что на разложение карбоната кальция массой 50 г требуется 90 кДж теплоты.
- Вычислите тепловой эффект реакции образования оксида алюминия из простых веществ, если известно, что при окислении алюминия массой 27 г выделяется 838 кДж теплоты.
- Составьте термохимическое уравнение реакции и вычислите количество теплоты, выделяемой при сгорании угля массой 24 г, если известно, что тепловой эффект реакции равен 394 кДж.



Работа в группе

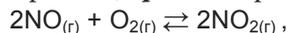
- Установите соответствие между выражениями из столбцов **А**, **Б** и уравнениями реакций в столбце **В**.

А	Б	В
I. Экзотермическая реакция	(1) Выделение тепла	а) $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2 - Q$
II. Эндотермическая реакция	(2) Поглощение тепла	б) $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + Q$
		в) $\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + Q$
		г) $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} - Q$

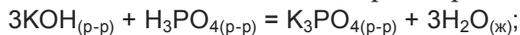
4.1.3. Скорость химических реакций. Гомо- и гетерогенные системы

Химические реакции протекают:

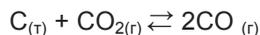
– в **гомогенной** (однородной) **среде**, например, реакция между газами:



или между веществами, находящимися в растворах:



– в **гетерогенной среде** (между веществами, находящимся в разных агрегатных состояниях), например между газообразным и твердым (кристаллическим) веществами:



Гомогенные реакции идут во всем объеме реагентов, в то время как гетерогенные – протекают лишь на поверхности соприкосновения реагентов.



Скорость химической реакции определяется изменением молярной концентрации исходного вещества или продукта реакции за единицу времени.

Для определения скорости реакции выбирают вещество, изменение концентрации которого будут экспериментально измерять. Измеряют концентрацию вещества через определенные промежутки времени и устанавливают зависимость «молярная концентрация C – время t » (рис. 4.2).



Ключевые понятия

- Скорость реакции
- Факторы, влияющие на скорость реакции
- Природа веществ
- Концентрация веществ
- Температура
- Давление
- Закон действующих масс



Примечание



Гомогенные системы состоят из компонентов, находящихся в одинаковых агрегатных состояниях, раздробленных до молекул или ионов и равномерно распределенных между собой. **Гетерогенные** системы состоят из двух и более компонентов, разделенных поверхностью соприкосновения.

$$C(x) = \frac{v(x)}{V_{\text{смеси}}}; \text{ (моль/л)}$$

Как можно увидеть на рис. 4.2, концентрация исходных веществ уменьшается и разница $C_2 - C_1$ является величиной отрицательной. Т. к. скорость не может быть отрицательной величиной, перед математическим выражением ставится знак минус «-»;

$$v_{\text{гомог.}} = \pm \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} \quad (1)$$

$$v_{\text{гомог.}} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t} \quad (2)$$

$$v_{\text{гомог.}} = \pm \frac{\Delta v}{\Delta V \cdot \Delta t} \quad (3)$$

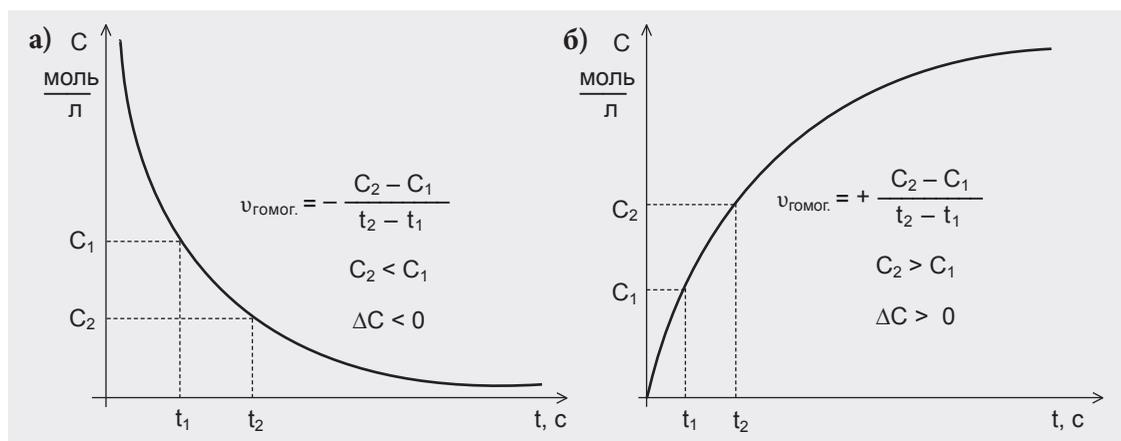


Рис. 4.2. Изменение концентраций в химической реакции: а) исходных веществ; б) продуктов реакции.



Скорость гетерогенной реакции определяется количеством вещества, вступившего в реакцию на единице поверхности раздела фаз (S) в единицу времени.

$$v_{\text{гетер.}} = \pm \frac{\Delta v}{S \Delta t} \quad (4)$$

Значение скорости реакции, определенное таким образом, является средним.

Чаще в кинетике используют значение мгновенной скорости реакции, т. е. скорости в данный момент времени.

4.1.4. Факторы, влияющие на скорость химической реакции

Скорость химической реакции зависит от следующих факторов:

- природы реагирующих веществ;
- концентрации реагирующих веществ;
- температуры;
- давления (для газов);
- степени измельчения (для гетерогенных систем);
- присутствия катализатора.

Выполните!

Приведите другие примеры химических реакций, с помощью которых можно продемонстрировать влияние природы реагирующих веществ на скорость реакции.

Рассмотрим более детально влияние каждого фактора на скорость реакции.

Влияние природы реагирующих веществ. Зависимость скорости химической реакции от природы реагирующих веществ можно продемонстрировать на примере реакции ржавления железа, которая протекает очень медленно и реакции взрыва пороха, которая происходит очень быстро.

Влияние концентрации реагирующих веществ. Для протекания химической реакции молекулы должны столкнуться. Чем выше концентрация реагирующих веществ, тем больше количество столкновений между молекулами, а следовательно, тем выше скорость реакции.

Для реакции, записанной в общем виде:



закон действующих масс (ЗДМ) для скорости химической реакции имеет выражение:

$$v = kC^a(A) \cdot C^b(B) \quad (6)$$



Скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятым в степени, равных их стехиометрическим коэффициентам.

Коэффициент пропорциональности k – константа скорости реакции, которая не зависит от концентрации реагирующих веществ. Она зависит от природы реагирующих веществ и температуры системы.

Уравнение (6) называется **кинетическим уравнением** реакции. Показатели степени при концентрациях веществ равны коэффициентам из уравнения реакции только в случае, если реакция (5) представляет собой элементарный акт. В остальных случаях эти показатели степеней в кинетическом уравнении определяют экспериментально.

Изменение давления и объема реагирующих веществ имеет значение только для газов. Оно проявляется посредством изменения концентрации веществ.

При повышении давления уменьшается объем и, следовательно, увеличивается концентрация.

Пример. Как изменится скорость реакции $2SO_{2(r)} + O_{2(r)} \rightleftharpoons 2SO_{3(r)}$, если давление увеличить в три раза?

Решение:

1. Запишем выражение закона действующих масс для приведенной системы:

$$v_1 = k \cdot C_1^2(SO_2) \cdot C_1(O_2)$$

Обозначим $C_1(SO_2) = a$; $C_1(O_2) = b$, тогда можно записать:

$$v_1 = ka^2b$$

2. Определим, какими станут концентрации веществ после увеличения давления втрое. Объем уменьшится в три раза, значит, концентрация каждого вещества увеличится в три раза:

$$C_2(SO_2) = 3a; C_2(O_2) = 3b$$

3. Запишем выражение закона действующих масс для новых условий:

$$v_2 = k(3a)^2 \cdot (3b) = 27 ka^2b$$

4. Вычислим отношение скоростей:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{27 ka^2b}{ka^2b} = 27$$

Ответ: Скорость реакции увеличилась в 27 раз.

ОЦЕНИВАНИЕ

- Объясните различия между гомогенными и гетерогенными системами.
- Напишите математическое выражение для расчета скорости реакции в системе: а) гомогенной; б) гетерогенной.
- Запишите математическое выражение для расчета средней скорости реакции для различных систем и объясните смысл знаков (+) и (-) в этих выражениях.

4. Перечислите факторы, влияющие на скорость реакции.
5. Объясните влияние природы реагирующих веществ на скорость реакции и приведите примеры.
6. Сформулируйте закон действующих масс (ЗДМ) на примере $2\text{H}_{2(r)} + \text{O}_{2(r)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(r)}$.
7. Сравните влияние концентрации реагирующих веществ, изменения давления и объема на скорость химических реакций, протекающих в газовой фазе.
8. Объясните, какой вид будет иметь выражение ЗДМ для гетерогенных систем на примере:
 $\text{C}_{(тв)} + \text{CO}_{2(r)} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{(r)}$. Примечание: в выражение ЗДМ не входят концентрации твердых веществ.
9. Напишите выражение ЗДМ для реакций, протекающих по схемам:
 - а) $\text{A}_{2(r)} + \text{B}_{2(r)} = 2\text{AB}_{(r)}$
 - б) $2\text{A}_{2(r)} + \text{B}_{2(r)} = 2\text{A}_2\text{B}_{(r)}$
 - в) $\text{A}_{2(r)} + \text{B}_{(r)} = \text{BA}_{2(r)}$
 - г) $\text{A}_{(тв)} + \text{B}_{(тв)} = \text{AB}_{(тв)}$
10. Рассчитайте константу скорости реакции, если скорость реакции, протекающей по схеме $\text{A} + 2\text{B} = \text{AB}_2$, равна 0,08 моль/л·мин и концентрации веществ А и В соответственно равны – 0,2 моль/л и 0,4 моль/л.
11. Как изменится скорость реакции $2\text{NO}_{(r)} + \text{O}_{2(r)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(r)}$ при:
 - а) увеличении концентрации кислорода в два раза;
 - б) увеличении давления в четыре раза;
 - в) увеличении давления в три раза? Приведите расчеты.
12. Как изменится скорость реакции $\text{A}_{2(r)} + \text{B}_{2(r)} = 2\text{AB}_{(r)}$ при увеличении давления в пять раз?
 - а) увеличится в пять раз;
 - б) уменьшится в пять раз;
 - в) не изменится;
 - г) увеличится в двадцать пять раз. Приведите расчеты.



Работа в группе

13. Приведите выражение ЗДМ (колонка **Б**) для предложенных реакций (колонка **А**). Сравните с правильным выражением (колонка **В**). Объясните различие.

А	Б	В
$2\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{NOCl}$	_____	$v = k\text{C}^2(\text{NO}) \cdot \text{C}(\text{Cl}_2)$
$2\text{N}_2\text{O}_5 = 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$	_____	$v = k\text{C}(\text{N}_2\text{O}_5)$
$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$	_____	$v = k\text{C}(\text{H}_2) \cdot \text{C}(\text{I}_2)$
$2\text{H}_2 + 2\text{NO} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$	_____	$v = k\text{C}(\text{H}_2) \cdot \text{C}^2(\text{NO})$
$\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$	_____	$v = k\text{C}(\text{N}_2\text{O}_4)$

4.1.5. Влияние температуры на скорость химической реакции

На основании кинетической теории газов было установлено, что при увеличении температуры на 100 °С количество столкновений увеличивается. Зависимость скорости химической реакции от температуры описывается эмпирическим (то есть установленным опытным путем) **правилом Вант-Гоффа**:



При повышении температуры системы на каждые 10 °С скорость химической реакции увеличивается в 2-4 раза.

Величина изменения (2-4 раза) называется **температурным коэффициентом** (γ – гамма) и зависит от природы реагирующих веществ.

Если при температуре t_1 скорость реакции равна v_1 , а при температуре t_2 скорость соответственно v_2 , тогда математическое выражение правила Вант-Гоффа выглядит следующим образом:

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}; \quad \text{или} \quad v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

где γ – температурный коэффициент скорости реакции.

Рассчитаем, во сколько раз возрастет скорость реакции при повышении температуры на 50 °С, если температурный коэффициент (γ) равен: а) 2; б) 3:

$$\text{а) } \frac{v_2}{v_1} = 2^{\frac{50}{10}}; \quad \frac{v_2}{v_1} = 2^5 = 32;$$

$$\text{б) } \frac{v_2}{v_1} = 3^{\frac{50}{10}}; \quad \frac{v_2}{v_1} = 3^5 = 243.$$



ЯКОБ ВАНТ-ГОФФ
(1852-1911)

Голландский химик, основатель химической кинетики. Лауреат Нобелевской премии 1901 года.

Понятно, что не все столкновения молекул реагентов приводят к образованию нового вещества. К образованию продуктов реакции приводят только столкновения **активных молекул**, таких, которые обладают строго определенной для данной реакции энергией, превышающей среднюю энергию всех молекул вещества.

Нагревание – один из способов повышения активности молекул. В итоге, при небольшом увеличении числа столкновений, практически каждое из них может привести к химической реакции и, как следствие, к образованию продуктов реакции. Вот почему скорость химической реакции так резко возрастает с увеличением температуры системы.

ОЦЕНИВАНИЕ

1. Сформулируйте правило Вант-Гоффа.
2. Объясните, скорость какой реакции будет повышаться одновременно с температурой: а) эндотермической; б) экзотермической; в) любой.
3. Рассчитайте, как изменится скорость реакции, если температурный коэффициент (γ) равен 2 при:
 - а) повышении температуры от 10° до 50 °С;
 - б) повышении температуры на 30 °С;
 - в) понижении температуры от 100° до 20 °С;
 - г) понижении температуры на 20 °С.
4. Рассчитайте, во сколько раз увеличится скорость реакции при повышении температуры на 50 °С, если температурный коэффициент (γ) равен 3:

а) 1,5;	б) 6;	в) 3 ^{$\frac{50}{10}$} ;	г) 3 ^{$\frac{50}{100}$} .
---------	-------	--	---
5. Для практической остановки реакции применяют быстрое охлаждение реакционной смеси. Рассчитайте, во сколько раз изменится скорость реакции при охлаждении реакционной смеси от 40 °С до 10 °С, если температурный коэффициент (γ) равен 2,7.

4.1.6. Понятия о катализе

Одним из факторов, от которых зависит скорость реакции является присутствие в реакционной системе **катализаторов**.

Что такое катализатор и какова его роль в протекании реакции?



Катализатор – это вещество, которое изменяет скорость реакции, но само при этом не расходуется.

Примечание

Катализатор означает «ускоритель».

Выполните!

Приведите примеры каталитических реакций.

Катализ – это явление *изменения скорости реакции* под действием катализаторов. Одни катализаторы ускоряют реакции (положительный катализ), другие – замедляют (отрицательный катализ).

Отрицательный катализ называется *ингибированием*, а катализаторы, замедляющие скорость реакции, называются *ингибиторами*.

По агрегатному состоянию веществ, участвующих в реакции, различают *гомогенный* и *гетерогенный катализ*.

При **гомогенном катализе** реагирующие вещества и катализатор находятся в одинаковых агрегатных состояниях.

Окисление газообразного оксида серы (IV) (SO_2) до газообразного оксида серы (VI) (SO_3) в присутствии газообразного оксида азота (II) (NO) является примером гомогенного катализа.

В случае **гетерогенного катализа** реагирующие вещества и катализатор находятся в разных агрегатных состояниях и между ними существует поверхность (граница) раздела.

Как правило, катализатор является твердым веществом, а реагенты – газообразными или жидкими веществами.

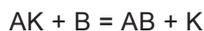
В качестве примеров катализа в промышленности можно привести:

- синтез аммиака из азота и водорода на железном катализаторе;
- окисление $\text{SO}_{2(\text{газ})}$ до $\text{SO}_{3(\text{газ})}$ кислородом в присутствии твердого V_2O_5 ;
- окисление аммиака до оксида азота (II) на платиновом катализаторе;
- гидролиз сахарозы в присутствии кислот и др.

Механизм действия катализаторов очень сложен. Для гомогенного катализа основная гипотеза, позволяющая объяснить его механизм, это предположение об образовании промежуточных продуктов при взаимодействии катализатора и реагирующего вещества.

Если реакция $\text{A} + \text{B} = \text{AB}$ протекает медленно, то при добавлении катализатора К, протекание реакции можно разбить на две стадии:

- 1) сначала вещество А реагирует с катализатором К по схеме $\text{A} + \text{K} = \text{AK}$, образуя промежуточный продукт АК.
- 2) вещество АК легко и быстро реагирует с другим реагентом – веществом В по схеме:



В итоге образуется конечный продукт реакции АВ и катализатор К остается неизрасходованным.

Если реакция протекает в несколько стадий, то лимитирующей является самая медленная стадия. Она и определяет общую скорость реакции.

Однако катализатор К не «работает» бесконечно, так как в реакционной смеси, особенно в промышленных условиях, могут оказаться вещества, отравляющие катализаторы. Эти вещества уменьшают активность катализаторов. Они называются каталитическими ядами. Например, небольшие примеси серы (0,1%) полностью прекращают каталитическое действие губчатого железа в реакции промышленного синтеза аммиака.

Вещества, которые усиливают действие катализаторов, называются **проторами**. Например, добавка алюмината калия (KAlO_2 , или $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) усиливает каталитическую активность губчатого железа.

Катализ играет огромную роль не только в химии, но и в биологии. Биологические катализаторы – **ферменты** – катализируют все биохимические процессы в организме.

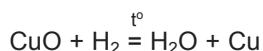
Ферменты относятся к белковым соединениям, содержащим в своих огромных спиральных молекулах небольшие участки, называемые **реакционными центрами**, с которыми особенно активно взаимодействуют молекулы реагентов.

ОЦЕНИВАНИЕ

1. Объясните понятия *катализ* и *катализатор*.
2. Объясните понятия *положительный* и *отрицательный* катализ. Что такое *ингибиторы*? Что собой представляют *промоторы*?
3. Сравните механизмы *гомогенного* и *гетерогенного* катализа. Приведите примеры.
4. Объясните, что такое ферменты. Приведите примеры.

4.1.7. Обратимые и необратимые химические процессы. Химическое равновесие

Известно, что существуют обратимые и необратимые химические реакции. **Необратимыми** называются реакции, протекающие **до конца**, то есть продукты реакции не реагируют между собой. Например:



Обратимые реакции при одних и тех же условиях могут протекать в **противоположных направлениях**.

Если записать в общем виде, то химическая реакция будет иметь вид:



Слева направо протекает прямая реакция, константа скорости которой – $k_{\text{прям.}}$, а справа налево протекает обратная реакция, константа скорости которой – $k_{\text{обр.}}$.

Если прямая реакция **экзотермическая**, то обратная – **эндотермическая**. Согласно закону сохранения энергии, количество теплоты, выделяемое в прямой реакции, равно количеству теплоты, поглощаемой в обратной реакции.

Запишем выражения для скоростей прямой ($v_{\text{прям.}}$) и обратной ($v_{\text{обр.}}$) реакций:

$$v_{\text{прям.}} = k_{\text{прям.}} \cdot C^a(\text{A}) \cdot C^b(\text{B})$$

$$v_{\text{обр.}} = k_{\text{обр.}} \cdot C^d(\text{D}) \cdot C^f(\text{F})$$

Скорость прямой реакции постепенно уменьшается, так как исходные вещества расходуются на ее протекание и их концентрации уменьшаются, а обратной – соответственно увеличивается. Через определенное время наступает момент, когда скорости прямой и обратной реакций становятся равными ($v_{\text{прям.}} = v_{\text{обр.}}$).



Состояние системы, при которой скорости прямой и обратной реакций равны, называется **химическим равновесием**.

Концентрации всех веществ в состоянии равновесия называются **равновесными**, и их обозначают в квадратных скобках [].

$$C(\text{A}) = [\text{A}]; C(\text{B}) = [\text{B}]; C(\text{D}) = [\text{D}]; C(\text{F}) = [\text{F}].$$

Таким образом, в состоянии равновесия:

$$v_{\text{прям.}} = v_{\text{обр.}} \text{ или } k_{\text{прям.}} [\text{A}]^a [\text{B}]^b = k_{\text{обр.}} [\text{D}]^d [\text{F}]^f, \text{ откуда}$$

$$\frac{k_{\text{прям.}}}{k_{\text{обр.}}} = \frac{[\text{D}]^d [\text{F}]^f}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b} = K \quad (K - \text{константа равновесия})$$

Последнее математическое выражение отображает закон действующих масс для химического равновесия.



Ключевые понятия

- Химическое равновесие
- Константа равновесия
- Закон действующих масс



Выполните!

Назовите условия, при которых химические реакции протекают до конца.

Следует отметить, что в отличие от закона действующих масс для скорости реакции в данном уравнении показатели степеней a , b , d , f всегда численно совпадают с коэффициентами.

Числовое значение **константы равновесия** K характеризует степень превращения исходных веществ в продукты реакции и может принимать значения больше или меньше 1.

Например, для реакции:



$$K = \frac{[\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]}{[\text{NO}_2]^2} < 1$$

константа равновесия меньше 1. Это означает, что равновесие смещено в сторону исходных веществ.

Концентрации твердых веществ не входят в выражение константы равновесия. Например, для реакции:



$$K = \frac{[\text{H}_2]^4}{[\text{H}_2\text{O}]^4}$$

Выполните!

От чего зависит константа равновесия гетерогенной системы? Приведите примеры и аргументы.

Большинство химических реакций являются обратимыми; при одних условиях (температура, давление, катализатор) они протекают в одном направлении, при других условиях – в обратном направлении, а при некоторых промежуточных условиях они могут протекать в двух противоположных направлениях одновременно.

4.1.8. Закон действующих масс. Факторы, влияющие на смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье

Химическое равновесие является подвижным (динамичным). Смещение его означает нарушение равенства скоростей.

Обратимая реакция практически может стать необратимой, если:

- изменить условия;
- отводить продукты из реакционной смеси.

Таким образом, при **химическом равновесии**:

– ни прямая, ни обратная реакция не прекращаются, несмотря на то, что в системе видимых изменений не наблюдается;

– число молекул исходных веществ, прореагировавших в единицу времени, равно числу молекул этих же веществ, образовавшихся за это же время из продуктов реакции;

– изменение концентраций одного из веществ, температуры или давления, приводит к **смещению химического равновесия**, то есть к **изменению концентраций** всех веществ, участвующих в реакции.

Равновесие смещается вправо, если концентрации исходных веществ **уменьшаются**, а концентрации продуктов реакции **увеличиваются** (по сравнению с равновесными концентрациями).

Равновесие смещается влево, если концентрации исходных веществ **увеличиваются** (по сравнению с равновесными), а концентрации продуктов **уменьшаются**.

Ключевые понятия

- Принцип Ле Шателье
- Смещение равновесия
- Факторы, смещающие равновесие:
 - концентрация;
 - давление;
 - температура.

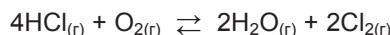
Выполните!

Объясните, что такое химическое равновесие и что обозначает смещение химического равновесия.

Равновесие смещается вправо, если скорость прямой реакции превышает скорость обратной реакции.

Равновесие смещается влево, если скорость обратной реакции становится больше скорости прямой реакции. Рассмотрим конкретные примеры:

Пример 1. Для реакции:



Если дополнительно ввести в реакционную систему хлор (Cl_2), равновесие системы сместится влево вследствие **увеличения** концентрации одного из продуктов реакции, а следовательно, и **увеличения** скорости обратной реакции.

Пример 2. В каком направлении сместится равновесие системы $2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(г)}$ при увеличении давления в 10 раз?

1. Запишем выражения для скоростей прямой и обратной реакции в момент равновесия:

$$v_{\text{прям.}} = k_{\text{прям.}} [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]; \quad v_{\text{обр.}} = k_{\text{обр.}} [\text{NO}_2]^2$$

Введем обозначения для равновесных концентраций $[\text{NO}] = a$; $[\text{O}_2] = b$, $[\text{NO}_2] = d$, тогда:

$$v_{\text{прям.}} = k_{\text{прям.}} a^2 b \quad v_{\text{обр.}} = k_{\text{обр.}} d^2$$

2. Увеличение давления в 10 раз приводит к уменьшению объемов газов тоже в 10 раз. Это означает, что концентрация каждого вещества тоже увеличивается в 10 раз:

$$C(\text{NO}) = 10a; \quad C(\text{O}_2) = 10b; \quad C(\text{NO}_2) = 10d$$

3. Рассчитаем скорости прямой и обратной реакции после увеличения давления:

$$v_{\text{прям.}} = k_{\text{прям.}} (10a)^2 (10b) = k_{\text{прям.}} 10^3 a^2 b$$

$$v_{\text{обр.}} = k_{\text{обр.}} (10d)^2 = k_{\text{обр.}} 10^2 d^2$$

4. Сравним, как изменились скорости прямой и обратной реакции:

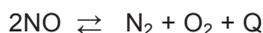
$$\frac{v_{\text{прям.}}}{v_{\text{прям.}}} = \frac{k_{\text{прям.}} 10^3 a^2 b}{k_{\text{прям.}} a^2 b} = 10^3 = 1000$$

$$\frac{v_{\text{обр.}}}{v_{\text{обр.}}} = \frac{k_{\text{обр.}} 10^2 d^2}{k_{\text{обр.}} d^2} = 10^2 = 100$$

5. Вывод: при увеличении давления скорость прямой реакции возросла больше, чем скорость обратной реакции. Следовательно, равновесие системы сместилось вправо.

При **увеличении давления** равновесие смещается **в сторону уменьшения объема** или **уменьшения числа молекул** газообразных веществ.

Пример 3. а) В случае экзотермической реакции:



для смещения равновесия вправо реакционную смесь необходимо охладить (уменьшить температуру системы).

б) В случае эндотермической реакции:



для смещения равновесия вправо реакционную смесь необходимо нагреть (увеличить температуру системы).



АНРИ ЛУИ ЛЕ ШАТЕЛЬЕ
(1850-1936)

Французский химик и металлург.

Смещение равновесия подчиняется **принципу Ле Шателье**:



Если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказать какое-либо воздействие извне (изменить температуру, давление, объем, концентрации), то система поведет себя так, чтобы это воздействие ослабить, то есть равновесие сместится в сторону той реакции, которая противодействует оказанному воздействию (ослабляет его).

При **повышении давления** равновесие смещается в сторону уменьшения давления за счет *уменьшения объема или числа газообразных молекул* (пример 2). При понижении давления процесс протекает наоборот.

При **повышении температуры** (нагревание) равновесие системы смещается в сторону понижения температуры (охлаждения) за счет поглощения тепла (*эндотермической реакции*).

При **понижении температуры** (охлаждение) равновесие системы смещается в сторону повышения температуры (нагревание) за счет выделения тепла (*экзотермической реакции*).

При **повышении концентраций исходных веществ** или **понижении концентраций продуктов реакции**, скорость прямой реакции увеличивается больше, чем скорость обратной реакции (пример 1).

Катализатор не смещает химическое равновесие, а только способствует наиболее быстрому его достижению, потому что он (катализатор) ускоряет как прямую, так и обратную реакцию.

Смещение химического равновесия играет огромную роль для осуществления обратимых реакций в промышленности (синтез аммиака, производство серной кислоты, спиртов и др.).

ОЦЕНИВАНИЕ

1. Укажите верные утверждения.

Обратимые реакции:

а) протекают до конца; б) протекают в двух направлениях, но не одновременно; в) протекают одновременно в двух направлениях; г) ни прямая, ни обратная реакция не прерывается.

2. Укажите верные утверждения. При химическом равновесии:

- а) прямая реакция прекращается;
- б) ни прямая, ни обратная реакция не прерывается;
- в) сколько молекул разрушается, столько же молекул этого вещества и образуется;
- г) концентрации всех веществ становятся постоянными;
- д) катализатор ускоряет прямую реакцию.

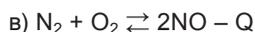
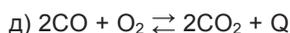
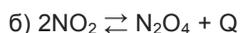
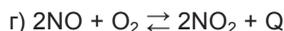
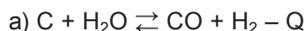
3. В каком направлении сместится химическое равновесие следующих реакций:

- | | | |
|--|---|---|
| 1) $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$; | 2) $2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$; | 3) $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$; |
| 4) $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$; | 5) $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$; | 6) $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$; |
| 7) $CO + H_2O_{(г)} \rightleftharpoons H_2 + CO_2$; | 8) $2H_2O_{(г)} + 2Cl_2 \rightleftharpoons 4HCl + O_2$; | |
| 9) $C_{(т)} + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$; | 10) $Fe_3O_{4(т)} + 4H_{2(г)} \rightleftharpoons 3Fe_{(т)} + 4H_2O_{(г)}$ | |

а) при увеличении давления; б) при увеличении концентрации исходных веществ?

Напишите выражения для констант равновесия этих систем.

4. Как влияет температура на смещение равновесия в данных системах?



Как сместится равновесие:

а) при одновременном увеличении температуры и давления;

б) при повышении давления?

5. При некоторой температуре в системе $H_{2(r)} + Br_{2(r)} \rightleftharpoons 2HBr_{(r)}$ установилось равновесие. Равновесные концентрации соответственно равны: $[H_2] = 0,5$ моль/л; $[Br_2] = 0,1$ моль/л, $[HBr] = 1,6$ моль/л. Рассчитайте исходные концентрации водорода и брома и константу равновесия этой реакции.

4.1.8. Решение задач с применением понятий массовая/объемная доля выхода продукта реакции

Изучение химического равновесия играет огромную роль не только для проведения теоретических исследований, но и для решения практических задач. Определив состояние химического равновесия при определенных температуре и давлении, можно найти наиболее выгодные условия для осуществления химического процесса. Таким образом, возникает необходимость создания условий для получения продукта реакции с максимальным выходом и с максимальной скоростью.

Процесс производства характеризуется выходом продукта, его качеством и стоимостью.



Массовая доля выхода продукта реакции равна отношению массы практически полученной к теоретически рассчитанной массе продукта.

Теоретический выход рассчитывают по уравнению химической реакции, лежащей в основе получения продукта, в процессе которого также существуют потери производства.

Теоретический выход = практический выход + потери

$$m(\text{теоретическая}) = m(\text{практическая}) + m(\text{потери})$$

$$\omega_{\text{выход}}(\text{практ.}) = \frac{m(\text{практ. выхода})}{m(\text{теор. выхода})} \cdot 100\% \quad \text{или} \quad \omega(\text{практ.}) = \frac{m(\text{практ.})}{m(\text{теор.})} \cdot 100\%$$

Если практический выход составляет 60% от теоретически возможного выхода, то потери составляют 40%.

Для газообразных веществ применимо понятие **выход по объему** или **объемная доля** выхода продукта:

$$\eta = \frac{V(\text{практ. выхода})}{V(\text{теор. выхода})} \cdot 100\% \quad \text{или} \quad \eta = \frac{V(\text{практ.})}{V(\text{теор.})} \cdot 100\%$$

Например, выход аммиака по объему составляет 10-40%.

Качество продукта определяется соотношением основного вещества и примесей. Существуют стандарты качества продукции. Например, на склянках с химическими реактивами можно увидеть маркировки «ХЧ», «ЧДА», «ОСЧ», что соответственно означает «химически чистый» продукт, «чистый для анализа», «особая чистота». Каждая маркировка соответствует определенной степени чистоты.

Другой пример: содержание питательного вещества в минеральных удобрениях составляет от 15% до 50%, остальное – балласт (примеси). Из 100 млн тонн перевозимой продукции половину или более составляет балласт. Таким образом, оптимизацию производственных процессов необходимо осуществлять таким образом, чтобы получать продукцию с максимальной концентрацией основного компонента.

Массовую и объемную долю выхода продукта реакции по отношению к теоретически возможному выходу выражают в долях единицы, например – 0,95, или в процентах – 95%.

Задача 1. Рассчитайте массы известняка, песка и карбоната калия (поташа), необходимых для производства тугоплавкого стекла массой 102 кг. Массовые доли примесей в песке и известняке составляют 10%.

Дано:

$$m(\text{стекла}) = 102 \text{ кг}$$

$$\omega(\text{прим.}) = 10\% \text{ или } 0,1$$

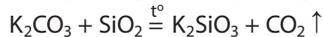
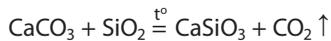
$$m(\text{известняка}) - ?$$

$$m(\text{песка}) - ?$$

$$m(\text{K}_2\text{CO}_3) - ?$$

Решение:

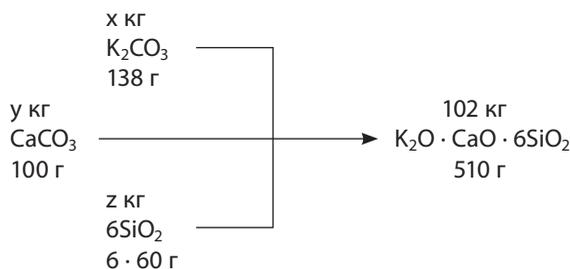
1. В основе производства тугоплавкого стекла лежат реакции между карбонатом кальция (основной компонент известняка), карбонатом калия (поташ) и оксидом кремния (IV) (основной компонент песка), которые протекают при сплавлении:



Состав стекла выражается формулой:



2. Для проведения расчетов составим логическую схему и на ее основе рассчитаем массы чистых веществ, необходимых для получения 102 кг стекла:



$$m(\text{K}_2\text{CO}_3) = x = \frac{138 \text{ г} \cdot 102 \text{ кг}}{510 \text{ г}} = 27,6 \text{ кг}$$

$$m(\text{CaCO}_3) = y = \frac{100 \text{ г} \cdot 102 \text{ кг}}{510 \text{ г}} = 20 \text{ кг}$$

$$m(\text{SiO}_2) = z = \frac{6 \cdot 60 \text{ г} \cdot 102 \text{ кг}}{510 \text{ г}} = 72 \text{ кг}$$

3. Рассчитываем массу известняка и песка:

$$\omega(\text{чистого в-ва}) = 100 - 10 = 90\% \text{ или } 0,9$$

$$\omega(\text{CaCO}_3) = \frac{m(\text{CaCO}_3)}{m(\text{известняка})}; \quad m(\text{известняка}) = \frac{20 \text{ кг}}{0,9} = 22,2 \text{ кг}$$

$$\omega(\text{SiO}_2) = \frac{m(\text{SiO}_2)}{m(\text{песка})}; \quad m(\text{песка}) = \frac{72 \text{ кг}}{0,9} = 80 \text{ кг}$$

Ответ: $m(\text{известняка}) = 22,2 \text{ кг}$, $m(\text{песка}) = 80 \text{ кг}$, $m(\text{K}_2\text{CO}_3) = 27,6 \text{ кг}$.

Задача 2. Химический завод ежедневно производит 144 т нитрата аммония из аммиака и азотной кислоты. Аммиак получают из азота и водорода с массовой долей выхода 20%. Рассчитайте ежедневную потребность завода в водороде, азоте и растворе азотной кислоты с массовой долей растворенного вещества 60%, если реакция получения нитрата аммония протекает с 90%-ным выходом.

Дано:

$$m(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 144 \text{ т}$$

$$\omega_{\text{вых.}}(\text{NH}_3) = 20\%$$

$$\omega_{\text{раствора}}(\text{HNO}_3) = 60\%$$

$$\omega_{\text{вых.}}(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 90\%$$

$$m(\text{H}_2) - ?$$

$$m(\text{N}_2) - ?$$

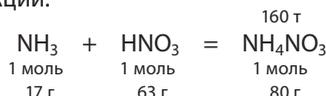
$$m(\text{HNO}_3) - ?$$

Решение:

1) Рассчитаем массу теоретического выхода для нитрата аммония:

$$m_{\text{теор.}} = \frac{m_{\text{практ.}} \cdot 100\%}{\omega_{\text{практ.}}} = \frac{144 \text{ т} \cdot 100\%}{90\%} = 160 \text{ т}$$

2) Рассчитаем массу NH_3 и HNO_3 , необходимых для получения 160 т нитрата аммония согласно реакции:



$$m(\text{NH}_3) = \frac{17 \text{ г} \cdot 160 \text{ т}}{80 \text{ г}} = 34 \text{ т}$$

$$m(\text{HNO}_3) = \frac{63 \text{ г} \cdot 160 \text{ т}}{80 \text{ г}} = 126 \text{ т}$$

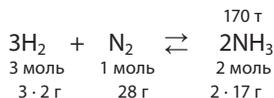
3) Рассчитаем массу HNO_3 с концентрацией 60% ($\omega = 0,6$):

$$m(\text{р-ра HNO}_3) = \frac{m(\text{HNO}_3)}{\omega(\text{HNO}_3)} = \frac{126 \text{ т}}{0,6} = 210 \text{ т}$$

4) Рассчитаем теоретическую массу ($m_{\text{теор.}}$) аммиака, необходимую для получения 34 т ($m_{\text{практ.}}$) при условии 20% выхода:

$$m_{\text{теор.}}(\text{NH}_3) = \frac{m_{\text{практ.}}(\text{NH}_3) \cdot 100\%}{\omega_{\text{практ.}}} = \frac{34 \text{ т} \cdot 100\%}{20\%} = 170 \text{ т}$$

5) Рассчитаем массы водорода и азота, необходимые для производства 170 т аммиака согласно реакции:



$$m(\text{H}_2) = \frac{6 \text{ г} \cdot 170 \text{ т}}{34 \text{ г}} = 30 \text{ т}$$

$$m(\text{N}_2) = \frac{28 \text{ г} \cdot 170 \text{ т}}{34 \text{ г}} = 140 \text{ т}$$

Ответ: Ежедневная потребность завода в сырье составляет: 30 т водорода, 140 т азота и 210 т раствора азотной кислоты.

Задача 3. Из карбида кальция массой 33,33 кг, содержащего 4% примесей, был получен ацетилен, который, в свою очередь, реакцией Кучерова превращен в альдегид. Рассчитайте объем водорода (н. у.), необходимого для восстановления полученного ацетальдегида в этанол, и массу полученного этанола.

Дано:

$$m_{\text{технич.}}(\text{CaC}_2) = 33,33 \text{ кг}$$

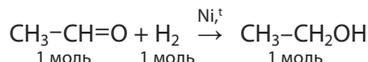
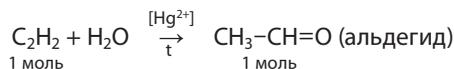
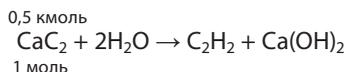
$$\omega_{\text{прим.}} = 4\%$$

$$V(\text{H}_2) - ?$$

$$m(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) - ?$$

Решение:

Запишем уравнения реакций:



$$\omega_{\text{чист.}}(\text{CaC}_2) = 100\% - 4\% = 96\%$$

$$m_{\text{чист.}}(\text{CaC}_2) = \frac{33,33 \cdot 96\%}{100\%} = 31,99 \text{ кг}$$

$$M(\text{CaC}_2) = 40 + 2 \cdot 12 = 64 \text{ кг/кмоль}$$

$$\nu(\text{C}_2\text{H}_2) = \frac{31,99 \text{ кг}}{64 \text{ кг/кмоль}} = 0,5 \text{ кмоль}$$

$$\nu(\text{CaC}_2) = \nu(\text{C}_2\text{H}_2) = \nu(\text{CH}_3\text{COH}) = \nu(\text{H}_2) = \nu(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 0,5 \text{ кмоль}$$

$$\nu(\text{H}_2) = 22,4 \text{ л/моль} \cdot 0,5 \text{ кмоль} = 11,2 \text{ л} \cdot 10^3 = 11,2 \text{ м}^3$$

$$m(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 0,5 \text{ кмоль} \cdot 46 \text{ кг/кмоль} = 23 \text{ кг}$$

Ответ: $\nu(\text{H}_2) = 11,2 \text{ л} \cdot 10^3 = 11,2 \text{ м}^3$, $m(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 23 \text{ кг}$

ТЕМАТИЧЕСКОЕ ОЦЕНИВАНИЕ

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

- Укажите правильные выражения для закона действующих масс для реакции $A_{(r)} + B_{(r)} = 2D_{(r)}$:
 а) $\nu = K \cdot \frac{C_A \cdot C_B}{C_D^2}$ б) $\nu = K \cdot \frac{C_D^2}{C_A \cdot C_B}$ в) $\nu = K \cdot C_A \cdot C_B \cdot C_D^2$ г) $\nu = K \cdot C_A \cdot C_B$
- Решите задачу и выберите правильный ответ. Во сколько раз уменьшится скорость прямой реакции $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$ при уменьшении давления в системе в 4 раза?
 а) в 4 раза; б) в 8 раз; в) в 16 раз; г) в 32 раза; д) в 64 раза.
- Рассчитайте, во сколько раз изменится скорость реакции синтеза аммиака из азота и водорода при увеличении концентрации реагирующих веществ в 3 раза:
 а) в 3 раза; б) в 6 раз; в) в 9 раз; г) в 12 раз; д) в 81 раз.
- Укажите верные утверждения. Равновесие реакции $\text{N}_{2(r)} + \text{O}_{2(r)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{(r)} - Q$ смещается вправо при:
 а) нагревании системы;
 б) охлаждении системы;
 в) увеличении давления;
 г) увеличении концентрации азота;
 д) уменьшении концентрации кислорода.
- При взаимодействии железа массой 4,2 г с серой выделяется 7,15 кДж теплоты. Рассчитайте тепловой эффект реакции и запишите термохимическое уравнение реакции.
- Укажите правильные ответы. Для каких из реакций увеличение давления в системе приводит к увеличению выхода продукта:
 а) $2\text{H}_2\text{O}_{(r)} \rightleftharpoons 2\text{H}_{2(r)} + \text{O}_{2(r)}$;
 б) $\text{N}_{2(r)} + 3\text{H}_{2(r)} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(r)}$;
 в) $\text{CaCO}_{3(r)} \rightleftharpoons \text{CaO}_{(r)} + \text{CO}_{2(r)}$;
 г) $\text{CO}_{(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(r)} + \text{H}_{2(r)}$?
- Для реакции $2\text{NO}_{(r)} + \text{O}_{2(r)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(r)}$ напишите выражение для константы равновесия.
- Укажите правильные ответы. Для увеличения скорости реакции в 64 раза (температурный коэффициент $\gamma = 4$) необходимо повысить температуру:
 а) на 10 °С; б) на 20 °С; в) на 30 °С; г) на 40 °С.

4.2. Химическая технология

После изучения этого параграфа, вы будете способны:

- объяснять понятия *химическая технология, исходное сырье, вспомогательные материалы, продукт производства, технологический режим, научные принципы химических производств, управление технологическим процессом;*
- выводить взаимосвязь между понятиями *вещество, исходное сырье, продукт производства;*
- выбирать оптимальные условия для технологического процесса;
- описывать и классифицировать химические реакции, лежащие в основе технологических процессов;
- производить расчеты на основе понятий: *теоретический и практический выход реакции, потери в технологическом процессе;*
- объяснять, сравнивать технологические процессы производства: гашеной извести и этанола, чугуна и стали, цемента и стекла, бензина;
- объяснять и находить решение экологических проблем на основе знаний по химии, биологии, физики и др.

4.2.1. Основные понятия

Общеизвестно, что химия помогает людям комфортно жить: химические материалы, применяемые в быту, как правило, эстетичны, удобны, легки, практичны. С помощью химии людям удастся выращивать и сохранять богатые урожаи.

Различные материалы, минеральные удобрения, пестициды и многое другое производит химическая промышленность.

Наука о методах, процессах, операциях, применяемых для получения сырья, промежуточных продуктов, конечных продуктов или изделий, называется технологией.

Химическая технология изучает производственные процессы, при которых протекают химические реакции – глубокие изменения состава и строения исходных веществ, приводящие к образованию новых веществ с другими свойствами. Таким образом, к известным ранее понятиям, таким как *вещество, химический элемент и химическая реакция*, добавляется еще одно – *химическое производство*, которое является сложным понятием со своей структурой.

4.2.2. Сырье

Сырье – это исходные материалы, используемые в производстве промышленных продуктов.

Материалы – представляют собой вещества и смеси, которые используют в качестве предметов труда.

Сырье (как например, вода, воздух, продукты переработки некоторых отраслей промышленности, промышленные отходы) имеет сложную структуру и происхождение (минеральное, растительное, животное). Сырье можно разделить на две группы: минералохимическое и углеводородное.



Ключевые понятия

- Химическая технология
- Химическое производство
- Исходное сырье
- Обогащение сырья
- Флотация

К первой группе – **минералохимическое сырье** – относятся фосфаты (фосфориты, апатиты и др.), соли (калийные, Глауберова соль, поваренная соль и др.), серосодержащее сырье (природная сера, природный газ, пирит), карбонаты (известняк, мел, доломит), асбест, бариты, хромиты и др.

Минеральное сырье используется в различных отраслях, особенно в производстве минеральных удобрений, химических средств защиты растений (ХСЗР), резинотехнической отрасли.

Ко второй группе – **углеводородное сырье** – относятся природное нефтегазовое сырье (природный газ, попутный нефтяной газ, нефть), отходы и продукты других отраслей: коксохимическое сырье (коксый газ, фенолы, непредельные и ароматические углеводороды, сера, водород), продукты переработки сланцев (водород, фенолы, смолы), лесохимическое сырье (целлюлоза, спирты), металлургическое сырье (отходящий сернистый газ цветной металлургии, хлор, поташ, сода и др.). Они используются в основном в органическом синтезе и в производстве полимеров.

В разное время роль химического сырья была неодинакова. Так например, раньше основными источниками углеводородного сырья были коксохимия и сельское хозяйство (из картофеля и зерна получали этанол – сырье для синтетического каучука). В настоящее время резко возросла роль нефтегазового сырья.

Иногда сырье делят на рудное и нерудное.

Рудное минеральное сырье содержит вещества, из которых экономически выгодно получать металлы. Другие вещества содержатся в нерудном сырье. *Примеси*, которые не используются в производстве для получения продукции, называют пустой породой. *Сырье характеризуют массовой долей основного вещества или примесей, содержащихся в нем.*

$$\omega_{(\text{прим.})} = \frac{m_{(\text{прим.})}}{m_{(\text{сырья})}} \cdot 100\%; \quad \omega_{(\text{осн. в-ва})} = \frac{m_{(\text{в-ва})}}{m_{(\text{сырья})}} \cdot 100\%$$

Выбор сырья определяет технологию производства, себестоимость и качество получаемой продукции и зависит от его запасов и ряда экономических и социальных факторов.

Основные направления **решения сырьевой проблемы**:

- 1) использование наиболее дешевого сырья;
- 2) применение отходов как вторичных материальных ресурсов;
- 3) применение концентрированного сырья;
- 4) комплексное использование сырья;
- 5) замена пищевого сырья непищевым.

Как правило, выбирают то сырье, которое может быть наиболее эффективно переработано, то есть позволяет полнее других использовать вещество и энергию, организовать современное высокопродуктивное производство (малоотходное, непрерывное, с успешным решением экологических проблем, использованием автоматических процессов).

Для получения продукта лучшего качества с меньшими затратами используют *концентрированное сырье* или предварительно *обогащенное сырье*. *Обогащение сырья* – это повышение массовой доли ценного компонента в сырье. В настоящее время применяют различные способы обогащения для твердого, жидкого и газообразного сырья. Один из важнейших способов обогащения твердого сырья – это *метод флотации*. Этот метод основан на различной смачиваемости минералов водой. Минералы измельчают, взмучивают с водой и пенообразователями, продувают через полученную смесь воздух для образования пены. Несмачиваемые частички (например, сульфидные материалы) всплывают (фр. *flotation*, от *flotter* – плавать), образуя минерализованную пену, а смачиваемая пустая порода опускается.

Наряду с основными материалами в химической промышленности используют и вспомогательные материалы – катализаторы, кислород – для усиления процессов горения и др.

4.2.3. Характеристика химических реакций, используемых в производстве

Реакции, лежащие в основе технологического процесса, классифицируют по признакам, приведенным в *таблице 4.1*. Например, реакция синтеза аммиака



может быть охарактеризована как:

1) реакция соединения; 2) экзотермическая; 3) окислительно-восстановительная; 4) обратимая с неблагоприятным положением равновесия ($K_{\text{равн.}} < 1$); 5) гомогенная (газовая фаза); 6) каталитическая (катализатор – губчатое железо; катализ – гетерогенный).

Обратите внимание на то, что в химическом производстве понятие *химическая реакция* расширяется. Появляется понятие *химический процесс*, которое включает собственно реакцию, способ ввода исходных веществ и способ отвода продуктов реакции, а также использование побочных реакций, которые могут протекать одновременно с основной.

Особенности химических реакций служат основой для технологического режима, называемого условиями производства.

4.2.4. Условия протекания химических процессов с максимальным выходом

Совокупность основных факторов, влияющих на скорость процесса, выход и качество продукта, называется *технологическим режимом*. Рентабельность продукта определяется оптимальными условиями, научными принципами производства и управлением производства.

Оптимальные условия производства выбирают, исходя из особенностей химической реакции. Так, при выборе условий (температура, давление, катализатор) для производства аммиака учитывают обратимость реакции его получения. Поэтому оптимальные условия для процесса производства аммиака следующие:

а) **Температура** 450–500 °С. При низких температурах скорость реакции очень мала, а при таких – достаточна, хотя равновесие при этом смещено влево.

б) **Давление**. При 500 °С и атмосферном давлении всего 0,1% азотоводородной смеси превращается в аммиак. Согласно принципу Ле Шателье, при повышении давления равновесие этой реакции сместится вправо, то есть в сторону меньшего объема. Для компенсации сдвига равновесия влево за счет повышения температуры приходится применять избыточное давление. Оптимальное давление 15-100 мПа (в 150-1000 раз больше атмосферного).

Эта обратимая реакция имеет неблагоприятное положение равновесия. Следовательно, невозможно практически полностью сместить равновесие вправо. Поэтому применяют циркуляцию – возвращение непрореагировавшей азотоводородной смеси в колонну синтеза.

в) **Катализатор**. Катализатором для синтеза аммиака служит губчатое (высокопористое) железо, содержащее три активатора – Al_2O_3 , K_2O , CaO . Сероводород и другие серосодержащие соединения



Выполните!

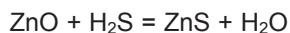
Объясните понятия *катализатор*, *активатор (промотор)*, *носитель*.



Ключевые понятия

- Технологический режим
- Оптимальные условия
- Противоток
- Теплообмен
- Реактор

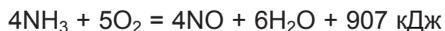
отравляют катализатор необратимо (0,1% серы отравляют катализатор на 50%); H_2O , CO , CO_2 также сильно отравляют катализатор, но обратимо. Следовательно, необходима предварительная очистка исходных веществ от этих примесей. Все серосодержащие примеси из природного газа (CS_2 и др.) превращают в сероводород, который поглощают активированным углем, растворами карбонатов, оксидом цинка:



Поддержание оптимальных условий является основной целью **управления производством**. При синтезе аммиака, за счет экзотермичности реакции, температура в системе может повышаться выше допустимого предела $500\text{ }^\circ\text{C}$. С другой стороны, за счет уменьшения объема при реакции давление в системе может снижаться. Следовательно, управление процессом синтеза аммиака будет заключаться в снижении температуры (охлаждение системы) до оптимального значения и повышении давления также до оптимального значения.

Научные принципы (НП) химического производства являются основой для получения максимального выхода продукта высшего качества. Приведем примерный перечень **научных принципов**, часть из которых вам уже знакома.

1. *Выбор сырья и его очистка.*
2. *Увеличение концентрации реагентов (обогащение сырья).*
3. *Комплексное использование сырья (все компоненты).*
4. *Оптимальное повышение площади поверхности соприкосновения (измельчение, увеличение пористости, многослойные сетки).*
5. *Установление оптимального температурного режима.* При производстве азотной кислоты реакция окисления аммиака (I стадия) на платино-родиевых сетках требует начального нагревания, а затем источником тепла служит сама экзотермическая реакция. Оптимальная температура $800\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$.



6. *Применение оптимальных давлений.*
7. *Применение активных катализаторов.*
8. *Удаление конечных продуктов из реакционной системы.* Например, газовую смесь, входящую из колонны синтеза аммиака, содержащую азот, водород и аммиак, под давлением 30 мПа охлаждают. При этом аммиак легко сжижается, в сепараторе его удаляют из реакционной смеси и отводят на склад готовой продукции;
9. *Применение избыточной концентрации одного из реагентов.* В синтезе аммиака соотношение объемов азота и водорода поддерживается близким к уравнению реакции, то есть 1:3. А при промышленном окислении оксида серы (IV) ($2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$) реакцию проводят при избытке кислорода, что способствует смещению равновесия вправо.
10. *Непрерывность процесса.* При технологическом процессе, именуемом *непрерывным*, поступление сырья в аппарат и отвод продукта происходит непрерывно.
11. *Циркуляция.* При *циркуляционном* процессе непрореагировавшие вещества отделяются от продуктов реакции и вновь возвращаются в реакционный аппарат.
12. *Периодичность процесса.* При *периодическом* процессе порцию сырья загружают в аппарат, где оно проходит ряд стадий обработки и затем выгружают все образовавшиеся вещества.

Выполните!

Приведите примеры технологических процессов: непрерывных, периодических, циркуляционных.

13. *Противоток* – это процесс, при котором реагирующие компоненты движутся навстречу друг другу. Так, на последней стадии производства серной кислоты в поглотительной башне сверху подается 98%-ная серная кислота, а навстречу ей движется газообразный оксид серы (VI).

14. *Теплообмен* – это процесс обмена теплом, то есть передача тепла от нагретого компонента к холодному компоненту. Так, в синтезе аммиака в колонне синтеза прореагировавшая горячая смесь отдает

свое тепло исходной смеси. В других случаях горячие реакционные смеси пропускают через теплообменники (котлы-утилизаторы). В них холодная вода нагревается и используется в виде горячей воды и пара для нужд производств, а также в быту. Такой процесс носит название *утилизация тепла*.

15. Для снижения потерь тепла (передача окружающей среде) используют *теплоизоляцию* оборудования и применяют такие конструктивные решения, чтобы теплоотдача аппаратуры была минимальна.

16. *Автоматизация и механизация*. Механизация и автоматизация – это средства интенсификации производства, увеличения безопасности производства и снижения временных затрат.

Механизация – это процесс, при котором происходит замена физического труда машинным.

Автоматизация – применение приборов, позволяющих управлять процессом без участия человека, но лишь под его контролем.

17. *Экономичное использование электрической энергии*. Это достигается путем уменьшения расхода энергии (например, за счет повышения электропроводности электролита в электрохимических процессах), использования энергии сжатых газов и жидкостей, устранения потерь в контактных аппаратах и т. д.

18. *Техника безопасности (ТБ) и охрана труда*. Обеспечение ТБ должно быть заложено в проект производства на научной основе: герметичность аппаратуры, вентиляция, изоляция горячих поверхностей, устранение опасности ожогов, отравлений, механических травм, безопасный режим работы аппаратов.

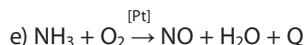
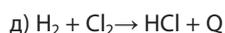
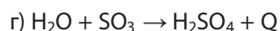
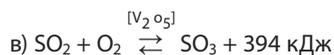
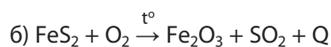
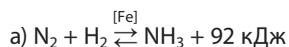
19. *Охрана окружающей среды* – это обеспечение заводов и фабрик системой очистных сооружений, контроль санитарного надзора. Организация непрерывных безотходных производств – главный путь, обеспечивающий охрану окружающей среды.

Все аппараты, применяемые в производстве, разделяют на *реакторы* и *вспомогательные аппараты*.

Реактор – это аппарат, в котором протекает основная реакция данного производства. Реакторы бывают разного типа, но они имеют общие характеристики (например, контактный аппарат, колонна синтеза, обжиговая печь).

Вспомогательные аппараты: насосы, сепараторы, холодильники, различные фильтры и пр. Например, в устройстве контактных аппаратов можно выделить общие характеристики. Зона контакта может быть в виде: а) решетчатых полок, на которые помещают твердые компоненты или катализаторы для реакций с газами; б) трубок с катализаторами (размеры твердых частиц 4-5 мм); в) многослойных сеток; г) «кипящего слоя» твердых частиц, удерживаемых во взвешенном состоянии благодаря давлению газа (обжиг пирита).

1. Дайте определение *химической технологии*.
2. Объясните понятие *технологический режим*.
3. Охарактеризуйте сырье по плану:
 - а) сравнение понятий *сырье* и *материалы*;
 - б) структура и классификация сырья;
 - в) выбор сырья и улучшение его характеристик;
 - г) количественная характеристика сырья;
 - д) основные направления решения сырьевой проблемы.
4. Охарактеризуйте основные научные принципы химических производств.
5. Объясните связи в схеме:
вещество \longrightarrow химическая реакция \longrightarrow химический процесс.
6. Охарактеризуйте условия производства (технологический режим), укажите его составляющие, выбрав верные утверждения:
 - а) присутствие катализатора;
 - б) оптимальные условия;
 - в) выбор сырья;
 - г) научные принципы;
 - д) обогащение сырья;
 - е) управление производством.
7. Классифицируйте следующие химические реакции по основным критериям (таблица 4.1):



Расставьте коэффициенты в схемах реакций а-е. Рассчитайте количество теплоты, которое выделяется в реакциях (а) и (в) при получении продукта: количеством вещества 10 моль (1), массой 1 т (2).

4.2.5. Производство негашеной извести

1. Конечным продуктом в процессе производства негашеной извести является:
 - а) оксид кальция с примесями (SiO_2 , Fe_2O_3 и др.), называемый **негашеной известью**, которая представляет собой белое твердое тугоплавкое вещество;
 - б) оксид углерода (IV), побочный газообразный продукт.

2. Химическая реакция, лежащая в основе производства негашеной извести (обжиг известняка) относится к реакциям разложения:



Эта реакция является *эндотермической*, потому что она протекает при поглощении тепла. Нагревание здесь является основным условием протекания реакции. Оптимальная температура около 1300 °С. Реакция *гетерогенная*; в ней принимают участие два вещества в твердом состоянии и одно – в газообразном. Реакция *обратимая*. По этой причине оксид углерода (IV) постоянно отводится из реакционной системы, его удаление приводит к образованию новой порции CO₂, и реакция протекает до конца.

3. *Сырье*. В производстве извести в качестве сырья используют известняк или мел. Республика Молдова обладает их значительными месторождениями, содержащими до 92-94% основного вещества – карбоната кальция и 6-8% примесей (песка SiO₂). Мел обладает большей влажностью, чем известняк, поэтому его необходимо предварительно высушить.

Известняк измельчают в дробилках (аппарат для дробления, измельчения), куски сортируют по размерам (просеивают): имеющие в диаметре 7-12 см применяют для производства извести, более мелкие используют в производстве цемента.

Куски известняка необходимого размера хорошо прокаливают. Реакция разложения протекает во всей массе сырья, так как горячий воздух распределен по всему объему. Такую операцию проводят с целью увеличения площади соприкосновения реагентов, тем самым достигая большей скорости реакции.

Воздух. Для полноты сгорания и достижения высоких температур воздух обогащают кислородом (до 35% по объему).

Горючее. На заводе, находящемся в Ватре, в качестве горючего используют природный газ, при сгорании которого образуются углекислый газ и пары воды:



На сахарном заводе для получения извести используют уголь (кокс), при сжигании которого, согласно уравнению реакции $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{Q}$, вода не образуется. Расход горючего составляет 140-160 м³ газа или 125-135 кг кокса на каждую тонну извести.

4. *Печь для обжига извести* («трубчатая печь»). Обжиговая печь представляет собой цилиндр, расширенный книзу, то есть внизу она имеет коническую форму. Высота печи достигает размеров пятиэтажного здания, она смонтирована на прочном бетонном фундаменте.

Стены печи имеют двойной изолированный слой. Снаружи она обита стальной жстью или сплавами на основе стали, изнутри выложена огнеупорным кирпичом, выдерживающим температуры выше 1300 °С. Диаметр печи колеблется от 4,5 до 6,5 м.

В нижней части печи есть отверстия для постоянного отвода извести и для доступа обогащенного кислородом воздуха.

У печи, работающей на газе, в нижней части находится форсунка, по которой поступает газ. Еще 16 форсунок расположены по бокам и воздух всасывается через них.

В верхней части печи находятся специальные установки с конусами для введения в печь отсортированного известняка или смеси известняка с углем.

Знаете ли вы?

Жемчужины «построены» из минерала *аргонита* – карбоната кальция. Он содержит около 10-14% органических веществ и от 2 до 4% воды. Жемчуг образуется многими морскими и речными моллюсками, которые излучают особое свечение. Самая большая жемчужина имеет массу 6,4 кг, напоминает форму человеческого тела и была извлечена из раковины моллюска массой 3 т, возраст которой 450 лет, у Филиппинских островов.

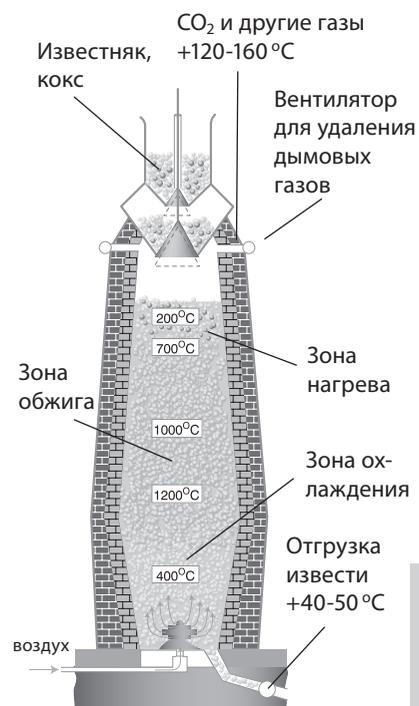


Рис. 4.3. Схема химического процесса обжига известняка в печи (горючее – кокс)

5. Процессы, протекающие в обжиговой печи.

Ввод известняка осуществляется через специальные установки. Они распределяют известняк равномерно по всему внутреннему пространству обжиговой печи.

Сначала влажный известняк осушают при 200 °С, а потом нагревают горячим газом, идущим снизу. Здесь происходит теплообмен. Сухой известняк уходит вниз, а вместо него поступают другие порции смеси известняка и угля.

Нагревание. В зоне нагрева известняка температура достигает 700 °С и он частично разлагается

Обжиг. В зоне обжига, благодаря сгоранию угля или природного газа, температура достигает 1000–1200 °С, в случае воздуха, обогащенного кислородом – 1200 °С, идет полное разложение известняка. При температуре выше 1300 °С протекает реакция между известняком и песком с образованием расплавленной стеклянной массы $\text{CaO} + \text{SiO}_2 = \text{CaSiO}_3$. Кусочки известняка, покрытые данным расплавом, делают невозможной отгрузку извести. Поэтому необходимо поддерживать оптимальную температуру – 1200 °С. Газ, полученный в результате обжига, содержит 40% углекислого газа, азот (остается из воздуха) и водяные пары, если печь работает на природном газе. Температура газа на выходе достигает 140–150 °С. Газ поднимается вверх, отдает тепло известняку (процесс называется *противотоком*, движение навстречу), после чего поступает на очистку в циклоны и электрический фильтр. Затем из него удаляется CO_2 .

Охлаждение. Воздух, поступающий из нижней части печи, холодный (40 °С) и поглощает тепло в зоне охлаждения (рис. 4.3), куда поступает продукт после прокаливания. Здесь происходит теплообмен: воздух нагревается, а продукт охлаждается (40 °С). Горячий воздух поднимается вверх в зону обжига, в которой сгорает топливо (кокс или газ).

Отгрузка. Из зоны обжига известь, температура которой 40 °С, поступает вниз, к основанию печи, а затем через специальные отверстия по транспортеру поступает на склад готовой продукции или в машины для транспортировки. Весь процесс занимает 36 часов.

Производство извести является процессом непрерывным, автоматизированным и электрифицированным, что более выгодно, чем периодический (прерывный) процесс. Трубчатые печи могут работать 7–8 лет непрерывно и без ремонта.

6. Контроль и управление процессом. Процесс производства извести контролируется специальными контрольно-измерительными приборами (КИП).

Подведем итоги. Оптимальные условия производства извести:

- а) состав воздуха (обогащение кислородом должно быть 30–35%);
- б) объем воздуха (должен быть избыток воздуха ~ 5%);
- в) температура газа после обжига на выходе (120–140 °С);
- г) температура полученной на выходе извести (40 °С);
- д) температура в зоне сушки, нагрева, обжига, охлаждения (200 °С, 700 °С, 1000–1200 °С, 400 °С);
- е) размеры кусков известняка (7–12 см) и кокса (3–6 см);
- ж) расход топлива (140–160 м³ газа или 125–135 кг угля (кокса) на 1 т CaO);

з) состав сырья (карбонат кальция, примеси) и полученной извести (оксид кальция, примеси).

7. Выход продукта. К сожалению, примеси, содержащиеся в известняке (SiO_2 и т. д.), не разлагаются и попадают в известь. Поэтому получаемая негашеная известь содержит около 85% оксида кальция, остальное – примеси.

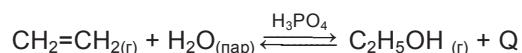
Производительность печи зависит от ее размера, сырья и составляет от 100–200 тонн до 500–600 тонн в течение 24 часов.

Выполните!

Сформулируйте основные научные принципы производства негашеной извести.

4.2.6. Производство этанола

Известно много способов производства этанола. Мы изучим способ получения этанола прямой гидратацией этилена. В промышленности синтетический этиловый спирт получают реакцией гидратации этилена водяным паром:



Так как реакция идет с уменьшением числа молекул, чтобы сместить равновесие вправо, необходимо повысить давление.

При низких температурах реакция не идет, поэтому реакцию проводят при повышенной температуре от 280 до 300 °С.

Но при этом равновесие смещено влево, в сторону эндотермической реакции разложения этанола. Чтобы ослабить смещение равновесия влево при нагревании, давление повышают в 70-80 раз выше атмосферного (7-8 мПа). Чтобы реакция протекала с достаточной скоростью, добавляют катализатор. Им служит жидкая ортофосфорная кислота. Чтобы увеличить поверхность соприкосновения смеси $\text{C}_2\text{H}_{4(\text{r})} - \text{H}_2\text{O}_{(\text{пар})}$ с жидким катализатором H_3PO_4 , контактный аппарат заполняют фарфоровыми трубками или кольцами в качестве носителя. Фосфорная кислота смачивает носитель, тем самым увеличивая площадь поверхности соприкосновения.

Таблица 4. 2. Производство этанола

Сырье	Этилен C_2H_4 получают дегидрированием предельных углеводородов: а) $2\text{C}_2\text{H}_6 \xrightarrow{250 - 650^\circ\text{C}} \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2$ б) $\text{C}_2\text{H}_6 \xrightarrow{500^\circ\text{C}} \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$
Химическая реакция и ее характеристики	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}_{(\text{пар})} \xrightleftharpoons{\text{H}_3\text{PO}_4} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{r})} + \text{Q}$ – это реакция соединения, обратимая (с неблагоприятным состоянием равновесия, степень превращения – 5%), экзотермическая, гомогенная, каталитическая, катализ гетерогенный (газ-пар-жидкость)
Оптимальные условия	Температура 280-300 °С, давление 7-8 мПа (70-80 атм.), катализатор H_3PO_4 на твердом носителе
Аппараты	Реактор – контактный аппарат (колонна синтеза) Вспомогательные аппараты: компрессор, циркуляционный насос, теплообменник, смеситель, конденсатор, газоотделитель
Научные принципы производства	Непрерывный процесс, циркуляция, создание оптимальных условий, увеличение площади поверхности соприкосновения (катализатор на носителе), повышение температуры, противоток, присутствие катализатора, повышение давления, теплообмен и утилизация тепла, механизация, электрификация, частичная автоматизация, защита окружающей среды
Управление производством	Понижение температуры до оптимальной; повышение давления до оптимального
Продукт	Жидкий этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (96%)

Знаете ли вы?

Косметические лосьоны помимо воды содержат 25-40% этилового спирта, различные неорганические и органические добавки, например борную кислоту, соли алюминия, консерванты.

При соблюдении оптимальных условий за одно прохождение через контактный аппарат в этанол превращается только около 5% этилена. Это объясняется тем, что константа равновесия этого процесса меньше единицы:

$$K = \frac{[C_2H_5OH_{\text{пары}}]}{[CH_2=CH_{2(r)}] \cdot [H_2O_{(r)}]} < 1$$

Чтобы сделать производство рентабельным, необходимо возвращать этилен в контактный аппарат, отделив предварительно этиловый спирт. Как и в производстве аммиака, в данном производстве применяют принцип **циркуляции**.

Рассмотрим технологический процесс производства этанола (рис. 4.4).

а) Смесь этилена, циркуляционного газа и воды насосом, под давлением 7-8 мПа (70-80 атм.), подают в теплообменник 1, где она нагревается за счет горячих продуктов реакции. Затем смесь нагревают в трубчатой печи 2 до 280-300 °С.

б) Нагретая смесь поступает в верхнюю часть контактного аппарата – гидратора 3.

в) Контактный аппарат представляет собой цилиндрическую полую стальную колонну, покрытую изнутри листовой медью для защиты от коррозии и заполненную твердым носителем, по поверхности которого растекается катализатор – ортофосфорная кислота. Смесь этилена с водяным паром проходит под давлением через колонну и из нижней части колонны продукты реакции поступают на сепарацию.

г) Поскольку газовая смесь на выходе состоит из паров этанола, воды, капель H_3PO_4 , этилена и побочных продуктов, то сначала ее обрабатывают щелочью для удаления фосфорной кислоты.

д) Затем горячая смесь поступает в теплообменник 1, отдает свое тепло новой порции этилена. После этого она поступает в конденсатор 4. Вода и сконденсированный спирт отделяются от газовой смеси. Вода в охладителе нагревается и может быть использована в быту. Этилен остается в газообразном состоянии.

Выполните!

Предложите другие методы получения этанола. Что собой представляет пищевой спирт?

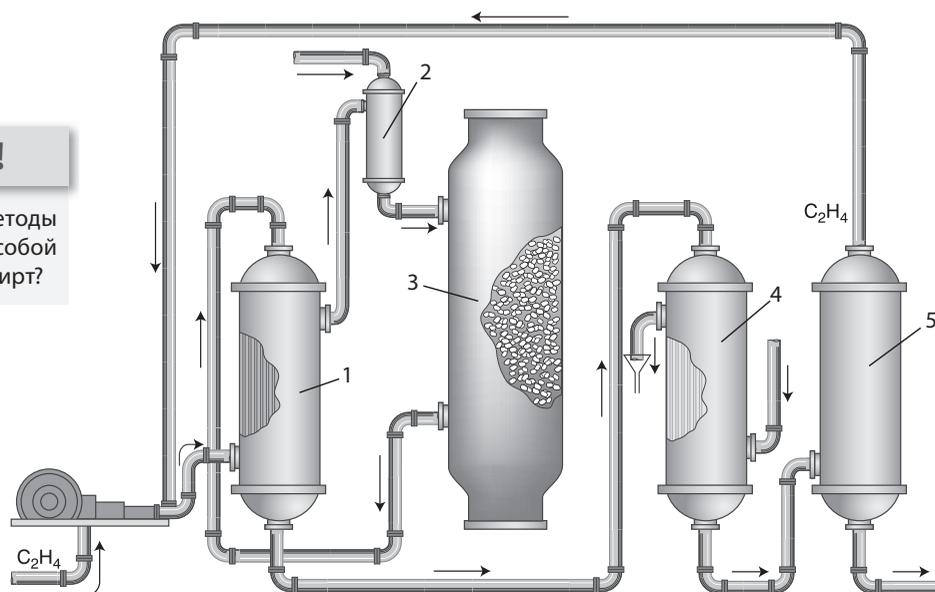


Рис. 4.4. Схема промышленной установки прямой гидратации этилена: 1 – теплообменник; 2 – смеситель; 3 – колонна синтеза (гидратор); 4 – конденсатор; 5 – газоотделитель

Выполните!

Вспомните из курса органической химии области применения этанола.

е) В сепараторе 5 этилен отделяется от 95%-ного раствора спирта в воде. Непрореагировавший этилен с помощью циркуляционного насоса возвращается к началу процесса, а этиловый спирт поступает на склад.

Этанол, полученный по этой технологической схеме, в дальнейшем очищается.

4.2.7. Производство чугуна и стали (основные понятия)

Металлургия – наука о способах промышленного получения металлов.

Различают черную и цветную металлургию. Производство черных металлов – железа и его сплавов – относится к черной металлургии. Примерно 90% всех применяемых сплавов и металлов приходится на их долю. Производство остальных металлов относится к цветной металлургии. Среди цветных металлов первое место принадлежит алюминию, второе – меди.

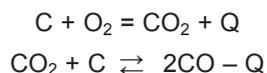
Важнейшими сплавами на основе железа являются **чугун** и **сталь**.

Чугун представляет собой сплав железа, содержащий более 2% углерода, а также кремний, марганец, серу, фосфор. **Сталь** – это сплав железа, содержащий 0,1–2% углерода и незначительные количества марганца, кремния, фосфора и серы (смотри с. 109).

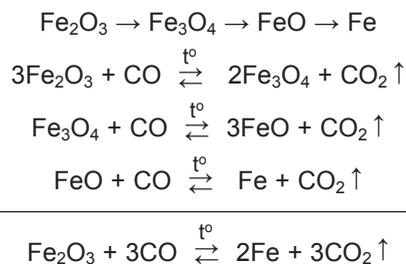
Сырьем для получения железа служат железные руды, основным компонентом которых являются оксиды железа:



Железо восстанавливают из руд, в качестве восстановителя используют кокс. Однако оба твердых вещества – руда и кокс – имеют малую поверхность соприкосновения, поэтому скорость реакции $2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = 4\text{Fe} + 3\text{CO}_2$ невелика и выход также мал. Наилучшим восстановителем, обеспечивающим хорошую контактную поверхность, является угарный газ – оксид углерода (II) CO, который получают из кокса и углекислого газа прямо в доменной печи, где производят чугун:



Процесс восстановления гематита протекает постепенно по схеме:



Восстановление минералов проводят в специальных вертикальных печах – домнах (рис. 4.5). Домна имеет высоту в несколько десятков метров, внутренний объем ее составляет 5000 м³; корпус домны изготовлен из стали и выложен изнутри огнеупорным кирпичом.

**Ключевые понятия**

- Чугун
- Сталь
- Доменная печь
- Конвертор

Производительность такой домы составляет до 4 миллионов тонн чугуна в год.

Процесс получения чугуна в доменной печи представлен на рис. 4.5.

Сверху в печь непрерывно подается сырье – шихта (минералы железа, кокс, известняк), а снизу подается подогретый и обогащенный кислородом (до 30%) воздух. Снизу же через специальные отверстия отводят чугун и шлак.

Экзотермическая реакция горения кокса $C + O_2 = CO_2 + Q$ обеспечивает повышение температуры до 1600-1800 °С, что превышает температуру плавления железа (1535 °С). Обогащение воздуха кислородом проводят для ускорения именно этой реакции. Поднимаясь вверх, CO_2 восстанавливается до CO , который и восстанавливает руду.

Соприкасаясь с углеродом, жидкое железо растворяет его, в результате чего получается сплав – чугун с содержанием углерода до 6%.

Главная примесь в руде – это песок SiO_2 . Он не плавится при температуре внутри домы. Однако при сплавлении с известняком песок образует легкоплавкий шлак – силикат кальция:



Знаете ли вы?

В Англии чугун называют «свинским железом». Как вы думаете, почему?

Сталь умели получать еще в древние времена. Стальное долото, найденное в одной из египетских пирамид, имеет возраст около 5000 лет.

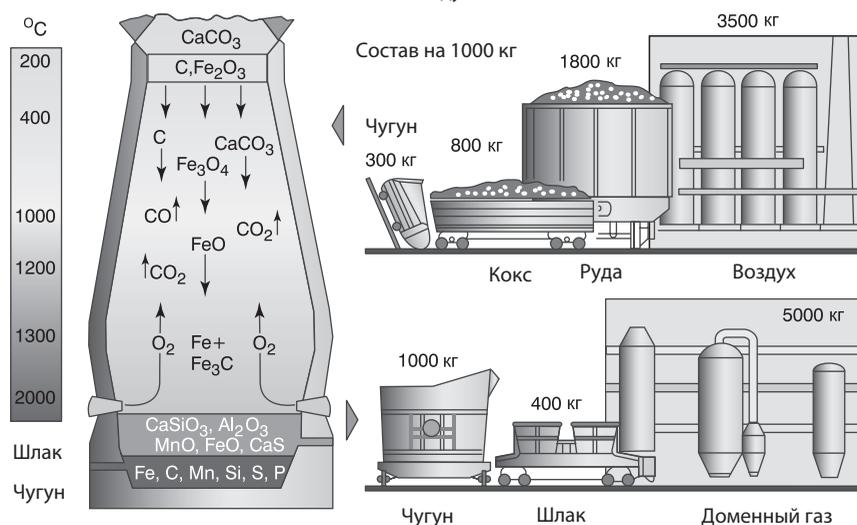
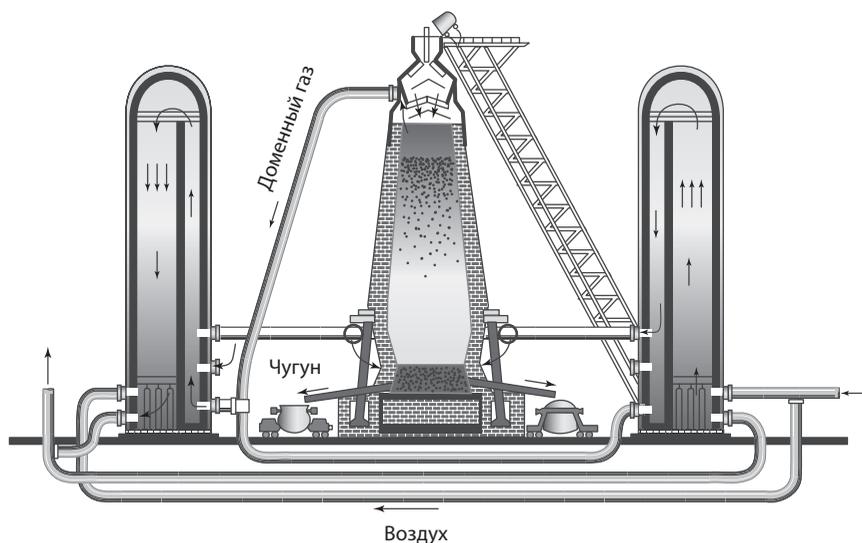


Рис 4.5. Схема производства чугуна

Шлак легче чугуна, он всплывает на его поверхность. Поэтому легко отделить слой жидкого чугуна и слой жидкого шлака. Примеси серы и фосфора в чугуне ухудшают его свойства (сложные процессы их удаления мы не рассматриваем).

Чугун представляет собой твердый, но хрупкий материал. Из него изготавливают детали, не подвергающиеся ударам: маховые колеса, станины, каркасы и пр. Большая часть его расходуется на переработку в сталь, потребность в которой гораздо выше, чем в чугуне.

Для переработки чугуна в сталь необходимо выжечь (уменьшить путем сгорания) углерод до 2% и ниже. Сталь получают в конверторах, продувая кислород через расплавленный чугун, или в мартеновских печах.

Одновременно с удалением углерода в сталь вводят добавки металлов и получают легированные стали.

Знаете ли вы?

В XX веке начали применять сталь с добавками хрома, никеля, марганца, кобальта, ванадия, вольфрама, титана и др. Важную роль играют хромоникелиевые стали, в которых хром придает стали прочность, а никель – пластичность. Сегодня в мире производится около 500 миллионов тонн стали в год. Около 1/3 массы Земли составляет железо. Оно сконцентрировано в ядре Земли где температура достигает +5400°C.

ОЦЕНИВАНИЕ

1. Сравните, чем отличаются чугун и сталь по составу и свойствам.
2. Объясните, какие химические реакции протекают в доменной печи при восстановлении железа из руд на примере магнитного железняка (магнетита).
3. Объясните, почему в доменном процессе нельзя использовать обычный каменный уголь и какова роль кокса.
4. Выделите общие научные принципы химических производств, которые соблюдаются в доменном процессе. Какие из них способствуют увеличению скорости реакции?
5. Железная руда содержит оксид железа (III) и оксид кремния, массовые доли которых соответственно равны 90% и 10%. Рассчитайте массовые доли железа и кремния в руде.
6. Рассчитайте массу чугуна, который можно получить из гематита (Fe_2O_3) массой 100 тонн, если массовая доля примесей в гематите составляет 10%, а массовая доля железа в чугуне – 95%.
7. При сжигании в токе кислорода стали массой 100 г образовался оксид углерода (IV) массой 2,2 г. Рассчитайте массовую долю углерода в стали.
8. Рассчитайте объем оксида углерода (II), необходимого для восстановления: а) гематита (Fe_2O_3) массой 100 т; б) магнетита (Fe_3O_4) массой 232 т.

4.2.8. Производство стекла и цемента

Стекло, цемент, керамику, различные строительные материалы производит силикатная промышленность из природных силикатов.

Основное сырье силикатной промышленности – это глина (от греческого – *keramon*). Она имеет разное качество и состав (например, каолинит имеет состав $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Производство цемента

В качестве сырья для получения цемента используют глину и известняк, содержащий оксид кремния SiO_2 . В наклонных цилиндрических печах, длина которых составляет 200 м, а поперечник – 5 м, смесь глины и известняка обжигают. Печь медленно вращается, смесь постепенно движется вниз навстречу потоку раскаленных газов (принцип

Ключевые понятия

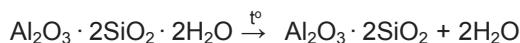
- Цемент
- Стекло
- Бетон
- Цилиндрическая печь

Знаете ли вы?

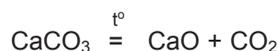
Портландцемент получил свое название по сходству в составе и свойствах с камнем, который добывали около города Портланд (Англия). В 1824 году английский каменщик Аспдин получил патент на производство такого цемента. В настоящее время существуют разные сорта цемента: быстротвердеющий, расширяющийся, морозостойкий, жаропрочный.

противотока!) В качестве топлива используют газообразное или твердое топливо, раздробленное до состояния пыли. При этом протекают сложные химические реакции, которые упрощенно можно выразить следующим образом:

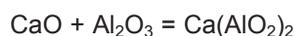
1 этап. Обезвоживание каолинита:



2 этап. Разложение известняка:



3 этап. Образование силикатов и алюминатов кальция:

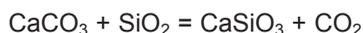
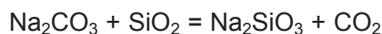


Спекшиеся куски готового цемента размалывают до тонкого порошка. Это процесс получения портландцемента. При смешивании цемента с водой образуется цементная паста. При добавлении в эту пасту щебня и песка образуется строительный материал *бетон*. Введение в бетон каркаса из железных стержней позволяет получить *железобетон* или *армированный бетон*.

Производство стекла

По составу и свойствам различают следующие виды стекла: обычное, тугоплавкое, хрустальное, кварцевое.

Для производства *обычного стекла* используют чистый кварцевый песок (SiO_2), соду (Na_2CO_3), известняк (CaCO_3), Глауберову соль ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Эти вещества смешивают и нагревают до 1500°C в специальных печах. При этом образуется сплав из силикатов натрия и кальция, процесс образования которых протекает по схемам:



Обычное стекло имеет состав: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$.

Тугоплавкое стекло получают, заменив соду (Na_2CO_3) на поташ (K_2CO_3). Оно имеет состав $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ и обладает малым коэффициентом расширения при нагревании.

Хрустальное стекло $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{PbO} \cdot 6\text{SiO}_2$ получают на основе поташа (K_2CO_3), оксида свинца (II) и песка. Оно сильно преломляет свет, поэтому из него изготавливают линзы, призмы, хрустальную посуду.

Кварцевое стекло получают из расплавленного кварцевого песка. Такое стекло пропускает ультрафиолетовые лучи, поэтому из него изготавливают кварцевые лампы, используемые в медицине. Кварцевое стекло мало расширяется при нагревании, поэтому лабораторная посуда из кварцевого стекла не боится нагревания на открытом огне и резкого охлаждения.

Изделия из расплавленной стеклянной массы производят выдуванием (бутылки, лампы), прессованием (пуговицы), прокаткой (стекло для зеркал), вытягиванием (листовое стекло, стеклянные трубки и палочки).

Из особых сортов стекла готовят стекловолокно и стеклоткани. Предметы, изготовленные из пластмасс, армированных стекловолокном, прочны, как сталь, и не боятся коррозии.

Выполните!

Узнайте, работают ли в Молдове фабрики (заводы) по производству стекла и цемента. Если да, то какое стекло и какой сорт цемента они производят?

Знаете ли вы?

Цветные стекла получают, добавляя к сырью оксиды различных металлов:

синее – оксид кобальта (II);

зеленое – оксид хрома (III);

сине-зеленое – оксид меди (II);

рубиновое (красное) – мелкодисперсное золото.

ОЦЕНИВАНИЕ

1. На каких свойствах глины основано производство керамических изделий?
2. Сравните химические реакции, лежащие в основе производства: а) обычного стекла; б) термостойкого стекла; в) хрустального; г) кварцевого. Какой из этих видов стекла наиболее простой по составу?
3. Силикатный кирпич готовят из белого песка и гашеной извести. Он представляет собой зерна кварца, сцементированные силикатом кальция. Составьте уравнения реакций, протекающих при изготовлении белого кирпича. Выразите его состав в виде суммы оксидов.
4. Исходя из состава глины, объясните, что происходит при ее обжиге.
5. Объясните, на каких свойствах основано применение цемента.
6. С давних времен производители стекла использовали минерал пиролюзит (MnO_2 с примесью железа) для окрашивания стекла в зеленый цвет. Поэтому пиролюзит назвали «стеклянным мылом». В 1974 г. Карл Шееле с группой ученых при прокаливании пиролюзита с углем получил металлический марганец. Рассчитайте объем (н. у.) углекислого газа, который выделится при получении марганца массой 55 г данным способом.

4.2.9. Нефтепродукты.

Химические процессы переработки нефти

Доля органической массы в нефти составляет около 98%. Элементный состав нефти следующий:

C	83%
N	13%
O+N	0,2-0,3%
сера	0,1-0,7%
зола	0,1-0,5%
металлы	0,01%.



Ключевые понятия

- Ректификационная колонна
- Октановая шкала
- Термический крекинг
- Каталитический крекинг

Нефть представляет собой смесь углеводородов, в ее состав входит более 150 различных углеводородов. Более половины из них – жидкие насыщенные углеводороды, другую часть составляют арены: бензол, толуол и ксилол.

Каждое вещество, входящее в состав нефти, обладает собственной температурой кипения. Насколько велика молярная масса вещества, настолько более высока его температура кипения.

а) Переработка нефти. Принципы фракционной перегонки

Первый этап переработки нефти: нефть доводят до кипения, следя за температурой, и собирают выделяемые пары в отдельные приемники. В каждом приемнике находится жидкость, кипящая при определенной температуре или в определенном интервале температур. Такая процедура называется *перегонкой*.

Значит, первый этап переработки нефти заключается в разделении ее на *фракции* – группы веществ с близкими температурами кипения и близкими молекулярными массами.

Установка для непрерывной перегонки нефти (рис. 4.6) состоит из печи, в которой нефть нагревают, и ректификационной колонны. Печь нагревается за счет сжигания мазута или газа. В змеевике (трубчатая печь) нефть нагревается до 320-350 °С (не более!). При более высоких температурах начинается нежелательное разложение молекул.

Ректификационная колонна представляет собой стальной цилиндрический аппарат высотой около 40 м. Внутри она имеет несколько десятков горизонтальных перегородок с отвер-

ствиями, называемыми *тарелками*. Пары нефти поступают в колонну и поднимаются вверх. Они проходят через отверстия в тарелках, постепенно охлаждаются при своем движении вверх и частично сжижаются.

Более тяжелые и менее летучие углеводороды сжижаются уже на первых тарелках. Таким образом образуется первая фракция – *газойль* $C_{13}-C_{18}$. Более летучие углеводороды $C_{12}-C_{15}$ собираются выше и образуют вторую фракцию – *керосиновую*. Еще выше собирается третья фракция – *лигроиновая* C_8-C_{14} . Наиболее летучие углеводороды C_5-C_{11} выходят в виде паров из колонны, проходят через холодильник и после конденсации образуют бензин. Часть бензина подается обратно в колонну для орошения. Это способствует охлаждению и конденсации поднимающихся паров.

Все эти фракции называются *светлыми продуктами перегонки*.

Жидкая часть нефти, которая не закипает при $350\text{ }^\circ\text{C}$, стекает в низ колонны, образуя *черный мазут*; чтобы полнее «выгнать» из мазута растворенные в нем углеводороды, снизу, навстречу стекающему вниз мазуту, подают перегретый пар.

Из *мазута* можно получить много ценных веществ, но он разлагается при температуре выше $350\text{ }^\circ\text{C}$. Технологи использовали свойство веществ закипать при более низких температурах при пониженном давлении. Поэтому мазут перегоняют в вакуумных ректификационных колоннах (рис. 4.6) и получают *смазочные масла*, парафин, вазелин. Оставшаяся неперегоняемая часть называется *гудроном*. Его используют при укладке асфальтовых покрытий.

Бензина, получаемого при ректификации нефти, не хватает. Кроме того, требуется улучшить его качество – повысить устойчивость к взрыву.

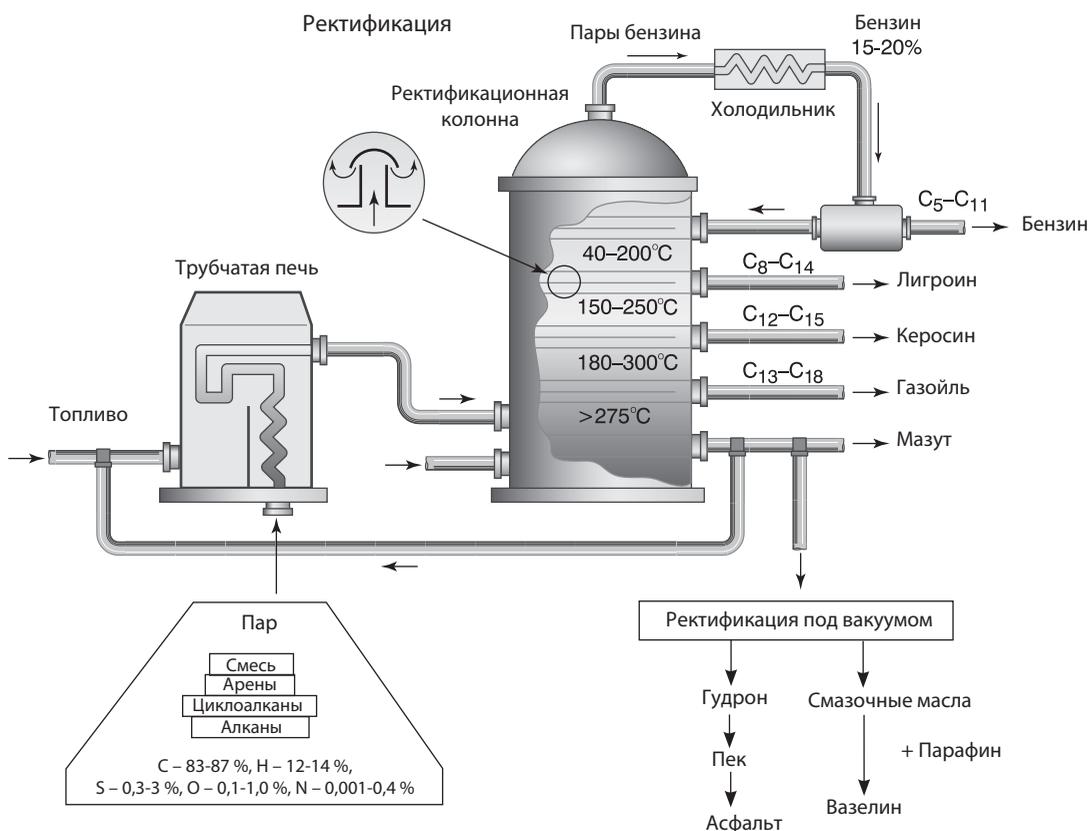


Рис. 4.6. Переработка нефти

Для характеристики стойкости бензина к взрыву (детонационная стойкость) была разработана *октановая шкала*.

Изооктан C_8H_{18} (2, 2, 4 – триметилпентан) обладает очень высокой детонационной стойкостью, ее оценили в 100 баллов (*октановое число*). Очень легко детонирующему н-гептану присвоили октановое число 0. Смеси гептана и изооктана имеют октановые числа, равные массовой доле изооктана в них. Например:

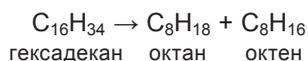
Н-гептан	0	24%	5%
Изооктан	100%	76%	95%
Октановое число	100	76	95

Пользуясь такой шкалой, определяют октановое число бензинов. Например, бензин марки А-95 имеет октановое число 95. Это значит, что он допускает такое же сжатие в цилиндре без детонации, как смесь, состоящая из 95% изооктана и 5% н-гептана.

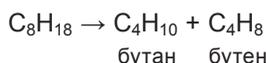
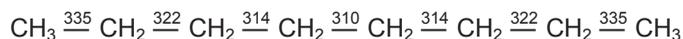
Для увеличения объемов бензина необходимо перерабатывать керосин, газойль, мазут в бензин.

В ректификационной колонне не допускается повышение температуры свыше $350\text{ }^\circ\text{C}$, потому что молекулы углеводородов начнут разлагаться.

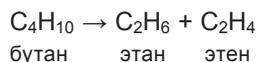
****Крекинг.** Если подвергнуть нефть термической переработке при температуре $400\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$, то углеводороды нефти разложатся на меньшие молекулы, произойдет их расщепление – *крекинг*. Так появился второй важный способ переработки нефти – *термический крекинг*. Процесс, протекающий при крекинге, можно описать уравнением:



Углеродная цепь делится пополам с образованием низших углеводородов. Разрыв химической связи происходит в середине молекулы, потому как в этом месте она наиболее слабая. Например, н-октан (над связями указана их энергия в кДж/моль) расщепляется на бутан и бутен.



Далее большая часть бутана разлагается на этан и этен:



Частично возможно и несимметричное расщепление: $C_4H_{10} \rightarrow CH_4 + C_3H_6$

бутан метан пропен

Как видно, в продуктах крекинга появляются алкены, кроме этого, возможно получение и ароматических углеводородов. Все это приводит к повышению октанового числа бензина.

Термический крекинг проводят в трубчатой печи. Через печь пропускают нефтепродукты (например, мазут) при температуре $470\text{--}550\text{ }^\circ\text{C}$ под давлением в несколько мегапаскалей (20-30 атм.), чтобы продукты (легкие углеводороды) оставались в жидком состоянии. Продукты крекинга направляют в ректификационную колонну на разделение. Термическим крекингом получают дополнительное количество бензина. Главный недостаток такого бензина – он легко окисляется при хранении, полимеризуется, засоряет бензопроводы, образует нагар на стенках цилиндров двигателей. Для устранения этого недостатка в бензин добавляют антиокислители (антиоксиданты).

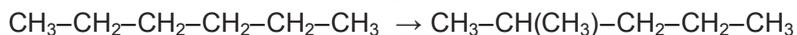
При более высоких температурах – $650\text{--}670\text{ }^\circ\text{C}$ – проводят крекинг (*пиролиз*) для получения газообразных непредельных углеводородов.

Нефть была известна еще в античные времена и использовали ее для освещения и отопления. В 1854 году путем несложной перегонки и очистки из нефти стали получать керосин. Керосиновая лампа почти сто лет была самым доступным источником света (после лучины!).

В 1900 году добыча нефти во всем мире составляла около 20 млн тонн, а в настоящее время ее добыча составляет около 3 млрд тонн. Большую часть добываемой нефти (80-90%) используют в качестве топлива и смазочных материалов и только 8% расходуется на получение других органических веществ.

Все виды транспорта – самолеты, водные суда, автомобили – работают на нефтепродуктах. Из 8% перерабатываемой нефти получают полимеры, каучук, синтетические волокна, моющие средства, удобрения, лекарства и много других веществ. Во всех странах ищут альтернативные источники энергии, но пока нефть – самый главный ее источник. Можно сказать, что современная цивилизация зиждется на нефти. Из-за нефти происходят многие тайные и явные войны. Экономика всех государств зависит от нефти больше, чем от любого другого продукта.

Каталитический крекинг проводят в присутствии природных или синтетических алюмосиликатов в качестве катализаторов. Процесс протекает при более низких температурах – 450-500 °С, но с более высокой скоростью. В этом случае получают бензин более высокого качества. Повышение октанового числа такого бензина происходит за счет изомеризации алканов: из линейных алканов образуются более ценные – разветвленные, например:



б) Нефтепродукты и охрана окружающей среды

Крекинг – это процесс вторичной переработки нефти, то есть переработки не самой нефти, а нефтепродуктов. К вторичным процессам также относятся *риформинг* и *гидроочистка* нефтепродуктов.

Риформинг (от англ. *reforming* – «облагораживание») бензинов – это процесс, протекающий в присутствии катализатора (платины) и приводящий к превращению линейных углеводородов в разветвленные и ароматические. При этом значительно возрастает октановое число бензина.

Гидроочистка – это обработка нефтепродуктов водородом под давлением при нагревании и в присутствии катализатора. При этом серо- и азотосодержащие вещества разрушаются, превращаясь в сероводород (H₂S) и аммиак (NH₃).

Такая комплексная переработка нефти обеспечивает более полное ее использование и позволяет обеспечить охрану окружающей среды.

Комплексная переработка нефти – это процесс, при котором из нефти извлекают все ценные компоненты. В свою очередь, нефтепродукты используют в качестве горючего и сырья для химической промышленности. Из сероводорода получают серу и серную кислоту, которую используют для очистки нефти. Из аммиака получают сульфат аммония – ценное минеральное удобрение. Из золы, оставшейся после переработки нефти, гидрокаталитическим способом извлекают дефицитные металлы: ванадий, никель, титан, медь, олово и др. Образование оксидов серы и азота при работе двигателей транспорта приводит к загрязнению окружающей среды. Вот почему гидроочистка так необходима.

В процессе переработки нефти немаловажен вопрос ее транспортировки – на перерабатывающие заводы от месторождений и транспортировка готовых нефтепродуктов к потребителям. Ежегодно в

мировой океан попадает 5-10 миллионов тонн сырой нефти и нефтепродуктов по причине аварий на судах, при сливе балластных вод танкерами, при добыче и разведке нефти. Это наносит непоправимый вред природе.

Один литр нефти может загрязнить 40 000 литров воды. Гибнет планктон, рыба, водные животные, птицы.

Часть нефти (~5%) растворяется в воде, причем ароматические углеводороды, наиболее токсичные, растворяются лучше других. В морской воде они превращаются в соединения с канцерогенными и мутагенными свойствами, в том числе и особо опасный бензопирен.

С этой бедой можно бороться биохимическими методами. Уже известно более 1000 различных микроорганизмов, способных прерабатывать углеводороды. Например, культуры дрожжей рода *Candida* питаются парафинами нефти и дают выход биомассы с большим (50%) содержанием белков и витаминов.

4.2.10. Решение проблемы утилизации отходов и охрана окружающей среды

В каждой стране действуют законы, запрещающие загрязнять вредными отходами воду, воздух и почву. Отходы производства необходимо предварительно очищать. Установлены предельно допустимые концентрации для каждого вещества в миллиграммах на литр воздуха, например:

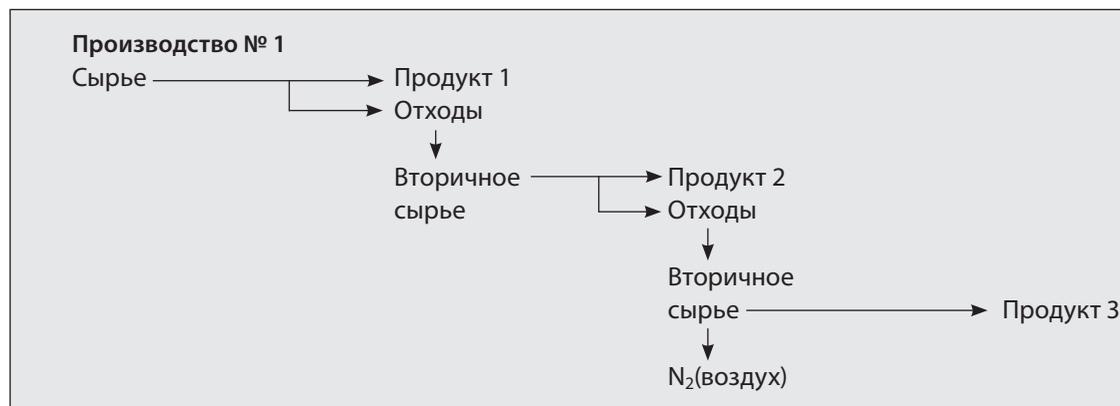
- аммиак – 0,02;
- бензин, керосин – 0,3;
- мышьяк – 0,0003;
- оксид углерода (II) – 0,02;
- сероводород и сероуглерод – 0,01.

За состоянием окружающей среды ведется постоянный контроль. К производствам, загрязняющим природу, принимаются строгие меры – от штрафов до закрытия цехов и целых предприятий. Старые заводы, не способные обеспечить очистку отходов, реконструируют. Новые проектируют и строят с учетом необходимости защиты окружающей среды от загрязнений. Это достигается следующими путями.

1. *Внедрение безотходных технологий (схема 4.1)*, то есть таких производственных процессов, при которых отходы одного производства становятся сырьем для другого.

При этом в окружающую среду могут в небольшом количестве сбрасываться только не вредные для нее вещества: очищенная вода, оксид углерода (IV), азот и др. Возможны и полностью безотходные технологии (схема 4.1).

Схема 4.1.



2. *Применение малоотходных технологий.* В некоторых производствах образуются отходы, которые не могут в дальнейшем использоваться и накапливаться (схема 4.2).

Схема 4.2.



3. *Использование водооборотных систем (схема 4.3)*, где чистая вода применяется для охлаждения (нагрева или растворения). При этом она нагревается (охлаждается или образует раствор), а затем охлаждается (нагревается или выпаривается из раствора) и вновь исполь-

зается, то есть выполняет свою работу много раз. Поэтому порции свежей воды приходится добавлять редко.

Переход на использование воды в замкнутом цикле (водооборотный замкнутый цикл) позволяет развивать промышленность, не увеличивая, а сокращая потребление свежей воды.

Схема 4.3.



ОЦЕНИВАНИЕ

1. Приведите уравнения реакций, лежащих в основе производства негашеной извести. Назовите условия их протекания в производстве и объясните, как этим производством можно управлять.
2. Установите соответствие между утверждениями в колонках **А** и **Б** и аргументируйте свой выбор.

А

1. Применение катализатора
2. Применение оптимального давления
3. Цилиндрическая печь
4. Контактный аппарат
5. Теплообмен
6. Циркуляционный процесс
7. Противоток
8. Доменная печь
9. Конвертор

Б

- I. Производство негашеной извести
- II. Производство чугуна и стали
- III. Производство цемента и стекла
- IV. Производство этанола

3. Рассчитайте массу этанола, который можно получить при гидратации этилена объемом 448 м³, если за одно прохождение этилена через контактный аппарат в этанол превращается всего 5% этилена. Укажите условия протекания реакции.
4. В фармацевтической промышленности диэтиловый эфир получают дегидратацией этанола в присутствии концентрированной серной кислоты (температура 140 °С). Рассчитайте объем этанола, концентрация которого 96% (плотность 789,4 кг/м³), который потребуется для получения: а) 740 кг диэтилового эфира; б) 1000 кг диэтилового эфира.
5. Водяной газ, полученный при газификации кокса на установке периодического действия, содержит водород (50%), оксид углерода (IV) (38%), азот (5%), метан (0,5%), сероводород (0,5%). Вычислите массовые доли углерода, азота, серы в коксе, если из одной тонны кокса образуется 1500 м³ водяного газа.
6. На выплавку одной тонны обычного чугуна, содержащего марганец (2%), кремний (4%), углерод (2,5%), требуется одна тонна кокса. В каких процессах расходуется кокс, если считать, что руда состоит из оксида железа (III), оксида марганца (II), оксида кремния (IV). Рассчитайте массу кокса, расходуемого в каждом процессе.
7. Сжигая органическое горючее, человечество ежегодно выбрасывает в атмосферу 12 млн тонн оксида азота (II). Какую массу азотной кислоты можно получить из этого количества оксида азота (II), если практический выход кислоты составляет 80% от теоретически возможного?
8. Негашеную известь, применяемую в строительстве, получают при прокаливании известняка. Рассчитайте массовую долю основного компонента (карбоната кальция) в известии, если при прокаливании ее массой 5 кг выделяется углекислый газ (н. у.) объемом 1 м³.

ПОНЯТИЕ О ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

После изучения данной главы вы будете способны:

- определять объект и задачи аналитической химии;
- определять понятия: *групповой* и *специфический реактив*;
- отличать обычные химические реакции от аналитических;
- объяснять понятие *мешающий ион*;
- классифицировать аналитические реактивы.

Любая материя состоит из химических элементов. Раздел химии, который устанавливает химический состав (какие элементы или их комбинация) и в каком количественном соотношении они входят в состав исследуемого материала, называется *аналитической химией*.

Совокупность операций и приемов, применяемых для получения информации о качественном и количественном составе анализируемого объекта, представляет собой *химический анализ*.

Некоторые операции химического анализа известны еще с древности. Несмотря на это, понятие «химический анализ» было введено в науку немного позже – в XVII веке английским ученым Робертом Бойлем. В истории науки в нашем регионе первые упоминания понятий аналитической химии принадлежат господарю, ученому, энциклопедисту Дмитрию Кантемиру («Описание Молдовы»).

С операциями аналитической химии человек постоянно сталкивается в своей повседневной деятельности: ежедневно оценивает, что входит в состав того или иного объекта, продукта; определяет массу взвешиванием или измеряет объем ингредиентов, необходимых для приготовления сложных систем (растворов); определяет кислотность, содержание соли, сахара, свойства многих продуктов питания. Зачастую человек выполняет эти операции, не осознавая, что выполняет операции аналитической химии. Вне всякого сомнения, что выполнение описанных операций будет эффективнее при знании основных условий, факторов, закономерностей, влияющих на эти процессы.

Краткая история. Аналитическая химия формировалась как наука на протяжении длительного времени, развиваясь параллельно с другими разделами химии. Открытие основных законов химии благоприятствовало усовершенствованию химического эксперимента, включающего точные измерения и элементы химического анализа; созданию условий для совершенствования методов разделения и осаждения; получению новых химических веществ; изучению ряда вопросов, касающихся состояния атомов в молекулах химических соединений, степеней их окисления; совершенствованию методов идентификации веществ и определению их содержания в различных системах.

Развитие производства, потребность в передовых технологиях и новых материалах привели к созданию специальных служб, призванных обеспечить контроль за качеством сырья и производимой продукции. В связи с этим возникла необходимость в обобщении и систематизации всех используемых методов и приемов, их научной аргументации и разработке новых методов анализа, отличающихся точностью, быстротой и простотой выполнения. Таким образом, возникли предпосылки для создания и развития нового раздела химии, в задачу



Ключевые понятия

- Химический анализ
- Аналитическая реакция
- Аналитический реактив
- Специфический реактив
- Групповой реактив

Знаете ли вы?

Слово «аналитический» происходит от французского *analytique*, что в переводе означает «на основе анализа».

которого входило проведение химического анализа. Этот раздел получил название *аналитической химии*.



Аналитическая химия – это наука, изучающая теоретические основы методов анализа веществ и разрабатывающая методы обнаружения, разделения, идентификации и количественного определения химических элементов и их соединений, а также методы определения их строения.

В соответствии с приведенным определением, задачами аналитической химии являются:

- установление химического состава анализируемого объекта, что включает обнаружение и идентификацию составляющих компонентов, а также определение их количества в анализируемом объекте;
- установление строения химических веществ;
- определение неоднородностей на поверхности и в объеме анализируемых твердых тел;
- исследование протекания технологических процессов.

Установление химического состава можно проводить на разных уровнях: *изотопном, атомном, элементном, ионном, молекулярном*. Например, если анализируется магнетит (Fe_3O_4), то элементным анализом определяют, что это вещество состоит из атомов железа и кислорода, а наличие ионов железа Fe^{2+} и Fe^{3+} устанавливают ионным анализом. При анализе выхлопных газов установлено, что в их состав входят элементы С, О, S и Н. Но только молекулярным анализом можно установить, в виде каких веществ они там находятся, поскольку элементный анализ предполагает несколько вариантов:

- | | |
|---|--|
| а) CO_2 , CO , SO_2 , H_2O ; | б) CO_2 , SO_2 , H_2O ; |
| в) CO_2 , CO , SO_2 , H_2O , углеводороды; | г) CO_2 , SO_2 , H_2O , углеводороды и др. |

Исходя из сформулированных задач, в аналитической химии можно выделить два раздела – **качественный** и **количественный** анализ.



Качественный анализ предоставляет информацию о качественном составе анализируемого объекта и позволяет ответить на вопрос: «Что содержит анализируемый объект?».

Качественный анализ включает в себя идентификацию анализируемого объекта и обнаружение его компонентов.

Обнаружение означает установление присутствия или отсутствия данного компонента в анализируемом объекте. *Идентификация* предполагает установление идентичности анализируемого компонента с известным уже веществом путем сравнения их физических и химических свойств. Например, при кипячении пробы воды образуется белый осадок. Используя ранее полученные знания, можно предположить, что таким образом в воде обнаружены ионы, придающие ей жесткость. Это могут быть ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} и HCO_3^- . Идентификация позволяет определить конкретно, какие катионы присутствуют в воде – оба или один из них. С помощью реакций идентификации устанавливают точный состав анализируемого объекта.

Выполните!

Присутствие каких ионов в воде обуславливает временную жесткость? Какие химические процессы протекают при кипячении жесткой воды?



Количественный анализ предоставляет информацию о количественном содержании компонента в анализируемом объекте и отвечает на вопрос: «Сколько данного компонента содержится в анализируемом объекте?».

Основной задачей аналитической химии является определение качественного и количественного состава анализируемого объекта.

5.1. Аналитические реакции. Аналитический сигнал



Химические реакции, используемые для обнаружения, идентификации, разделения, маскировки или количественного определения компонентов (элементов, ионов, молекул и др.) в анализируемых системах, называются *аналитическими реакциями*.

Протекание аналитических реакций, в которых происходит превращение одних веществ в другие, сопровождается внешними признаками, такими как изменение цвета, образование осадков, выделение газов и др. Эти изменения, которые можно наблюдать невооруженным глазом или с помощью специальных приборов, называются *аналитическим сигналом*. Таким образом, аналитический сигнал является носителем информации о качественном и количественном изменении в анализируемой системе.

Известны различные методы регистрации аналитического сигнала. Например, изменение окраски кислотно-основных индикаторов в зависимости от концентрации ионов водорода или окрашивание в красный цвет раствора соли железа (III) при добавлении к нему раствора роданида калия видны невооруженным глазом.

Изменение pH среды окрашенных растворов может быть зарегистрировано с помощью стеклянного электрода. Возможность регистрации аналитического сигнала зависит от *чувствительности* аналитической реакции. Так как интенсивность аналитического сигнала зависит от концентрации соответствующего компонента, то очевидно, что при уменьшении его концентрации интенсивность аналитического сигнала будет снижаться. Наименьшее количество компонента, которое может быть обнаружено с помощью данной реакции, называется *открываемым минимумом* или *пределом обнаружения*. Чем меньше открываемый минимум, тем больше чувствительность аналитической реакции.



Возможность проявления аналитического сигнала реакции зависит от концентрации взаимодействующего компонента.

Другой характеристикой аналитической реакции и, следовательно, аналитического сигнала является *селективность*. Идентичные аналитические сигналы могут быть зарегистрированы при взаимодействии различных ионов с одним и тем же аналитическим реагентом. Например, в случае обработки хлорида бария и хлорида кальция серной кислотой при концентрациях, превышающих открываемый минимум, наблюдаются одинаковые аналитические сигналы для ионов Ba^{2+} и Ca^{2+} . К ионам, дающим такой же аналитический сигнал при взаимодействии с серной кислотой, можно отнести ионы стронция и свинца. Эти аналитические сигналы не являются селективными. Такие аналитические реакции (или аналитические сигналы), характерные для целой группы ионов, называются *аналитическими реакциями для группы ионов*.

Аналитическая реакция, внешний эффект которой характерен только для одного иона, является селективной для данного иона и называется *специфической реакцией*. Окрашивание раствора в красный цвет при добавлении к нему раствора роданида калия происходит только в присутствии ионов Fe^{3+} . Эта реакция является селективной. Ее нельзя спутать ни с какой другой реакцией. Селективность аналитических реакций является характеристикой, обратная пропорциональной числу ионов, дающих аналогичный аналитический сигнал. Ионы, которые дают такой же аналитический сигнал, что и исследуемый, называются *мешающими ионами*.

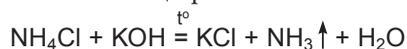
5.1.1. Аналитические реактивы



Вещества, которые добавляют к анализируемой системе и которые вызывают протекание химической реакции, называются **аналитическими реактивами**.

Природа аналитических реактивов различна. Серную кислоту, образующую с ионами Ba^{2+} и Ca^{2+} белые осадки, и роданид калия, образующий с ионом Fe^{3+} соединение красного цвета, можно по праву назвать аналитическими реактивами.

Существуют **групповые** и **специфические** аналитические реактивы. Эта классификация разработана в зависимости от характера вызываемой реакции. Характеристика одного и того же аналитического реактива меняется в зависимости от анализируемого иона. Так, гидроксид калия для иона аммония является специфическим аналитическим реактивом:



В то же время он является групповым реактивом для ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} . Из растворов этих ионов обработкой раствором гидроксида калия можно выделить осадки соответствующих гидроксидов.

Специфические реактивы взаимодействуют только с одним ионом, давая специфический аналитический сигнал, и используются для обнаружения данного иона.

Групповые реактивы дают (при одних и тех же условиях) сходные аналитические сигналы с группой ионов. Их используют для:

- установления присутствия ионов определенной аналитической группы;
- отделения ионов данной аналитической группы при систематическом анализе;
- концентрирования разбавленных растворов;
- отделения ионов, мешающих проведению анализа.

Число селективных аналитических реакций и реактивов ограничено, поэтому при выполнении химического анализа для устранения или для уменьшения влияния других ионов выполняют специальные операции, такие как:

- отделение мешающего иона от анализируемой смеси (например, путем осаждения или экстракцией);
- подавление влияния других ионов, входящих в состав анализируемой системы, путем их *маскировки*.

Маскировка – это процесс перевода мешающих ионов в другую химическую форму, не взаимодействующую с данным аналитическим реактивом. С этой целью часто используют реакции комплексообразования, окисления и восстановления.

ОЦЕНИВАНИЕ

1. Что является предметом изучения аналитической химии?
2. Укажите цели и задачи химического анализа.
3. Охарактеризуйте особенности качественного и количественного анализа.
4. Разъясните понятие «аналитический сигнал». Какие методы регистрации аналитического сигнала вам знакомы?
5. Охарактеризуйте специфику аналитического сигнала.
6. Что собой представляет групповой реактив? Приведите примеры.
7. Опишите особенности специфического и группового реактивов.
8. Объясните понятие «открываемый минимум» аналитической реакции.
9. Сравните понятия «обнаружение» и «идентификация».
10. Поясните условия выполнения аналитических реакций.
11. Объясните, почему при выполнении некоторых аналитических реакций реакционную смесь следует нагревать.
12. Объясните причину появления накипи на стенках чайника.

5.2. Растворы. Состав и концентрация растворов

После изучения данного параграфа вы будете способны:

- понимать различие между ненасыщенными, насыщенными и пересыщенными растворами;
- давать определение понятиям *молярная концентрация*, ***молярная концентрация эквивалента*, ***титр раствора*;
- применять алгоритм расчета концентрации, выраженной разными способами;
- переводить концентрацию, выраженную одним способом в другой;
- рассчитывать массу веществ, необходимую для приготовления растворов заданной массы (или объема) и концентрации.

5.2.1. Типы растворов



Гомогенная система, состоящая из двух и более компонентов и из продуктов их взаимодействия, называется **раствором**.

Растворы готовят путем растворения одного вещества, называемого *растворенным веществом*, в другом веществе, называемом *растворителем*. Принято считать, что вещество, взятое в большем количестве и имеющее агрегатное состояние такое же, как и раствор, называется растворителем. Например, в растворе, состоящем из 80 г ацетона и 20 г воды, растворителем является ацетон, а растворенное вещество – вода. Если смешать 40 г ацетона и 60 г воды, то получим раствор, растворителем в котором будет вода, а ацетон – растворенным веществом. Раствор, полученный при смешении 50 г воды и 50 г ацетона, можно считать как раствором ацетона в воде, так и раствором воды в ацетоне. Чаще всего растворителем считают воду, даже если ее масса меньше массы растворенного вещества. Такие растворы называют водными. Безусловно, растворы, полученные растворением твердых веществ в воде, тоже считают водными.

Растворы могут быть *жидкими*, *твердыми* и *газообразными*.

В жидких растворах растворителями являются вода, спирты, ацетон и другие жидкие органические вещества.

Примером газообразного раствора может служить воздух, в котором растворителем является азот, а остальные компоненты воздуха (кислород, углекислый газ и др.) являются растворенными веществами.

Металлические сплавы считаются твердыми растворами.

В жидких растворах количество растворенного вещества не может превышать определенный предел, который определяется растворимостью данного вещества в заданном растворителе. Растворимость зависит от природы вещества, природы растворителя и от температуры системы. Как правило, растворимость растет при повышении температуры. Например, в 100 г воды при 20 °С может быть растворено только 36 г хлорида натрия, а при 80 °С – 38,4 г. Существуют случаи, когда растворимость падает с повышением температуры. Так, растворимость ацетата кальция $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ при 10 °С равна 36 г на 100 г воды, а при 80 °С – только 33,5 г.



Раствор, содержащий максимально возможное количество растворенного вещества в данных условиях, называется **насыщенным раствором**.



Ключевые понятия

- Растворенное вещество
- Растворитель
- Насыщенный раствор
- Ненасыщенный раствор
- Массовая доля растворенного вещества
- Молярная концентрация



Выполните!

Приведите примеры растворов жидких веществ в жидкостях, газов в жидкостях, твердых веществ в жидкостях, твердых веществ в твердых веществах.

Насыщенные растворы содержат максимальное количество растворенного вещества при заданной температуре. Если понизить температуру 50-градусного насыщенного раствора до 20 °С, то выделится осадок, масса которого определяется разностью растворимости при данных температурах, а раствор останется насыщенным при 20 °С.

В некоторых случаях при медленном охлаждении или при незначительном понижении температуры насыщенных растворов осадок не выделяется. Таким образом получают растворы, в которых количество растворенного вещества превышает растворимость при данной температуре. Такие растворы называются *пересыщенными*. Пересыщенные растворы не стабильны: если в такой раствор внести кристалл растворенного вещества или перемешать его, то количество вещества, превышающее растворимость, выпадет в осадок.



Растворы, содержащие растворенное вещество в количестве, меньшем, чем его растворимость при данной температуре, называются **ненасыщенными**.

Для более точного количественного определения содержания веществ в растворе используют понятие **концентрация**.

5.2.2. Способы выражения состава и концентрации растворов



Концентрация раствора – это количественная характеристика, указывающая на содержание растворенного вещества в определенном объеме раствора.

Способы выражения состава и концентрации растворов разнообразны и зависят от области применения раствора. Как правило, состав растворов выражается массовой долей растворенного вещества, а концентрация – количеством вещества в молях, содержащихся в одном литре раствора.

Массовая доля растворенного вещества, выраженная в процентах, представляет собой массу растворенного вещества, приходящуюся на 100 г раствора, и обозначается буквой ω . Для расчета массовой доли растворенного вещества применяют выражение:

$$\omega(X), \% = \frac{m(X)}{m_{p-ра}} \cdot 100\%, \quad (5.1)$$

где $m(X)$ – масса растворенного вещества (г), а $m_{p-ра}$ – масса раствора, выраженная в граммах. Масса раствора представляет собой сумму масс растворителя и растворенного вещества:

$$m_{p-ра} = m(X) + m_{p-ля} \quad (5.2)$$

Если масса растворителя неизвестна, то массу раствора рассчитывают по формуле:

$$m_{p-ра} = V_{p-ра} \cdot \rho, \quad (5.3)$$

где ρ – плотность раствора, выраженная в г/мл, а $V_{p-ра}$ – его объем (мл).

Содержание растворенного вещества можно выразить через *молярную концентрацию*, которую обозначают C_M и которая представляет собой количество растворенного вещества (в молях), содержащееся в одном литре раствора. Для расчета молярной концентрации растворенного вещества используют математическое выражение:

$$C_M(X) = \frac{\nu(X)}{V_{p-ра}}, \quad (5.4)$$

где $\nu(X)$ – количество вещества (моль), которое находится в объеме раствора $V_{p-ра}$ (л). Молярная концентрация измеряется в моль/л.

Если масса растворенного вещества выражена в граммах, то молярную концентрацию можно рассчитать по формуле:

$$C_M(X) = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V_{p-ра}} \quad (5.5)$$

где $m(X)$ – масса вещества (г), растворенная в объеме раствора $V_{p-ра}$ (л), $M(X)$ – молярная масса вещества X (г/моль).

Растворы, содержащие 1 моль вещества, растворенного в литре раствора, называют *одномолярными* (или *молярными*) растворами, а содержащие в одном литре раствора 0,1 моль, 0,01 моль, 0,001 моль вещества называют соответственно – *децимолярными*, *сантимолярными*, *миллимолярными*. Растворы с такими концентрациями чаще всего используют в лабораторной практике и при выполнении химического анализа.

Пример: Рассчитайте молярную концентрацию раствора, полученного при растворении хлорида кальция (CaCl_2) массой 2,7745 г в 250 мл раствора.

Решение: Для расчетов используем формулу (5.5). Рассчитываем молярную массу хлорида кальция – $M(\text{CaCl}_2) = 110,98$ г/моль. Если объем приготовленного раствора равен 250 мл, тогда:

$$C_M(\text{CaCl}_2) = \frac{2,7745 \text{ г}}{110,98 \text{ г/моль} \cdot 0,25 \text{ л}} = 0,10 \text{ моль/л}$$



В лабораторной практике при выполнении количественного анализа с применением объемных методов используют молярную концентрацию эквивалента, называемую также нормальной концентрацией.



Моль-эквивалент вещества представляет собой такое количество реальных или условных частиц, которое равноценно одному моль ионов водорода в кислотно-основных химических реакциях или одному моль электронов в окислительно-восстановительных реакциях.

Молярная концентрация эквивалента или нормальная концентрация показывает количество вещества в моль-эквивалентах, растворенного в одном литре раствора. Ее обозначают как $C_M(f \cdot X)$ или $C_N(X)$ и рассчитывают по формуле:

$$C_M(f \cdot X) = \frac{\nu(f \cdot X)}{V_{p-ра}} \quad (5.6)$$

где $\nu(f \cdot X)$ – количество вещества (моль эквивалентов), $V_{p-ра}$ – объем раствора (л), f – фактор эквивалентности.



Число, показывающее какая часть моля представляет собой моль-эквивалент данного вещества, называется **фактором эквивалентности** и обозначается буквой **f**.

Если известна масса растворенного вещества, выраженная в граммах, то молярную концентрацию эквивалента рассчитывают по формуле:

$$C_M(f \cdot X) = \frac{m(X)}{M(f \cdot X) \cdot V_{p-ра}} \quad (5.7)$$

где $m(X)$ – масса вещества (г), $M(f \cdot X)$ – молярная масса эквивалента (г/моль-эквивалент), $V_{p-ра}$ – объем раствора (л).

Численно фактор эквивалентности может быть представлен как $1/n$. Величина n определяется в зависимости от типа реакции и природы реагирующих веществ.

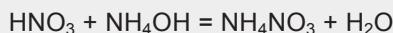
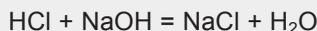


Выполните!

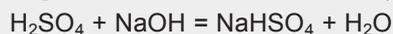
Объясните различие между реальной и условной частицей.

В реакциях обмена для кислот n представляет собой количество ионов H^+ , замещенных в молекуле кислоты, а для оснований – количество ионов OH^- , замещенных в молекуле основания.

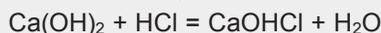
Очевидно, что фактор эквивалентности f одноосновных кислот и однокислотных оснований равен 1, потому что количество замещенных ионов H^+ или OH^- равно 1.



В зависимости от протекающих реакций многоосновные кислоты и многокислотные основания могут иметь различные факторы эквивалентности. Например, серная кислота и гидроксид кальция могут реагировать с гидроксидом натрия и соляной кислотой по двум схемам соответственно:



$$n(H^+) = 1, f(H_2SO_4) = 1$$



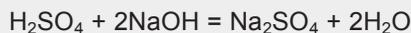
$$n(OH^-) = 1, f(Ca(OH)_2) = 1$$

В этом случае молярная концентрация серной кислоты и соответственно гидроксида кальция равна молярной концентрации эквивалента (нормальной):

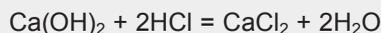
$$C_M(H_2SO_4) = C_M(f \cdot H_2SO_4) = \frac{m(H_2SO_4)}{M(1 \cdot H_2SO_4) \cdot V_{p-pa}} \quad (5.8)$$

$$C_M(Ca(OH)_2) = C_M(f \cdot Ca(OH)_2) = \frac{m(Ca(OH)_2)}{M(1 \cdot Ca(OH)_2) \cdot V_{p-pa}} \quad (5.9)$$

Если в результате реакции образуется средняя соль, фактор эквивалентности серной кислоты и гидроксида кальция равен 1/2:



$$n(H^+) = 2; \quad f(H_2SO_4) = 1/2$$



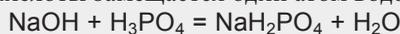
$$n(OH^-) = 2; \quad f(Ca(OH)_2) = 1/2$$

Расчет нормальной концентрации проводят следующим образом:

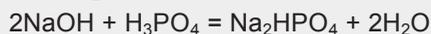
$$C_M(1/2H_2SO_4) = C_N(H_2SO_4) = \frac{m(H_2SO_4)}{M(1/2 \cdot H_2SO_4) \cdot V_{p-pa}} \quad (5.10)$$

$$C_M(1/2Ca(OH)_2) = C_N(Ca(OH)_2) = \frac{m(Ca(OH)_2)}{M(1/2 \cdot Ca(OH)_2) \cdot V_{p-pa}} \quad (5.11)$$

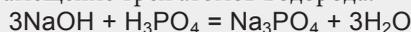
Ортофосфорная кислота является трехосновной и при взаимодействии с основаниями может образовывать три типа солей. В случае образования дигидрофосфатов фактор эквивалентности равен 1, поскольку в молекуле кислоты замещается один атом водорода:



Если реакция протекает с образованием гидрофосфата, фактор эквивалентности равен 1/2, т. к. в реакции замещаются два атома водорода:



Соответственно при образовании средней соли фактор эквивалентности кислоты равен 1/3, т. к. в процессе реакции происходит замещение трех атомов водорода:



Таким образом, зная специфику протекания химической реакции, можно установить фактор эквивалентности для ортофосфорной кислоты (H_3PO_4) и можно рассчитать ее нормальную концентрацию. Для последней реакции ее рассчитывают следующим образом:

$$C_M(1/3H_3PO_4) = C_N(H_3PO_4) = \frac{m(H_3PO_4)}{M(1/3 \cdot H_3PO_4) \cdot V_{p-pa}} \quad (5.12)$$

Примечание

Кислоты, содержащие в своем составе несколько атомов водорода, способных замещаться, называются *многоосновными*.

Примечание

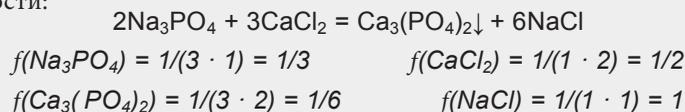
Основания, содержащие в молекуле несколько гидроксильных групп, способных замещаться, называются *многокислотными основаниями*.

Выполните!

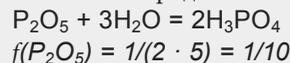
**Напишите уравнения возможных реакций взаимодействия фосфорной кислоты с гидроксидом кальция и определите факторы эквивалентности H_3PO_4 в этих реакциях.

Во всех случаях взаимодействия гидроксида натрия с серной и фосфорной кислотами, как и в случае взаимодействия соляной кислоты с гидроксидом натрия и гидроксидом кальция, факторы эквивалентности $NaOH$ и HCl равны 1 (на чем мы уже акцентировали внимание).

Для солей n является произведением количества ионов металла и его валентности:



Фактор эквивалентности оксидов рассчитывают как единицу, деленную на произведение валентности кислорода (II) и количество атомов кислорода в молекуле оксида:



Молярная концентрация эквивалента (нормальная концентрация) очень широко применяется в вычислении результатов титриметрического анализа, основанного на законе эквивалентов.

Пример: Рассчитайте массу кристаллогидрата сульфата магния ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$), необходимую для приготовления 100 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента (нормальной концентрацией), равной 0,1 моль-экв./л

Решение: Вычислим фактор эквивалентности для кристаллогидрата сульфата магния. Для $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $f = 1/2$, потому что в состав молекулы входит один двухвалентный катион Mg^{2+} . Зная, что один моль кристаллогидрата $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ содержит один моль сульфата магния $MgSO_4$, формула для расчета молярной концентрации эквивалента будет иметь вид:

$$C_M(1/2MgSO_4) = C_M(1/2MgSO_4 \cdot 7H_2O) = \frac{m(MgSO_4 \cdot 7H_2O)}{M(1/2 \cdot MgSO_4 \cdot 7H_2O) \cdot V_{p-ра}}$$

где:

$$m(MgSO_4 \cdot 7H_2O) = C_M(1/2MgSO_4) \cdot M(1/2 \cdot MgSO_4 \cdot 7H_2O) \cdot V_{p-ра}$$

В полученную формулу подставляем соответствующие значения и находим массу:

$$m(MgSO_4 \cdot 7H_2O) = 0,1 \text{ моль/л} \cdot 123,24 \text{ г/моль} \cdot 0,1 \text{ л} = 1,2324 \text{ г}$$

В аналитической химии, особенно при проведении количественных определений, широко используют и другой способ выражения концентрации раствора – *титр раствора* (T), показывающий массу вещества m (г), содержащуюся в 1 мл (cm^3) раствора. Титр раствора вещества X обозначают как $T(X)$ и рассчитывают по формуле:

$$T(X) = \frac{m(X)}{V_{p-ра}}, \text{ (г/мл)} \quad (5.13)$$

где $m(X)$ – масса вещества X (г), а $V_{p-ра}$ – объем раствора (мл).

Использование понятия титр раствора особенно удобно при проведении массовых количественных расчетов. Зная объем и титр раствора, можно легко рассчитать массу растворенного вещества:

$$m(X) = T(X) \cdot V_{p-ра} \quad (5.14)$$

Пример: Рассчитайте титр раствора KOH , если в растворе объемом 250 мл содержится гидроксид калия массой 1,4565 г.

Решение: Используя математическое выражение (5.13), рассчитаем титр раствора:

$$T(KOH) = \frac{m(KOH)}{V_{p-ра}} = \frac{1,4565 \text{ г}}{250 \text{ мл}} = 0,005826 \text{ г/мл}$$

Выполните!

**Плотность и титр раствора выражаются в одинаковых единицах. Объясните различие между этими понятиями.

Достаточно часто при выполнении химического анализа приходится пересчитывать концентрацию раствора из одного способа выражения в другой. В таблице 5.1 указаны формулы для пересчета концентрации растворов.

Таблица 5.1. Формулы перехода от одного способа выражения концентрации к другому

Необходимый способ выражения концентрации растворенного вещества (X)	Исходный способ выражения концентрации раствора			
	Массовая доля $\omega(X),\%$	Молярная концентрация $C_M(X)$, моль/л	Молярная концентрация эквивалента $C_M(f \cdot X) = C_N(X)$, моль-экв./л	Титр $T(X)$, г/мл
Массовая доля, $\omega(X),\%$	—	$\frac{C_M(X) \cdot M(X)}{10 \cdot \rho}$	$\frac{C_M(fX) \cdot M(fX)}{10 \cdot \rho}$	$\frac{T(X) \cdot 100}{\rho}$
Молярная концентрация $C_M(X)$, моль/л	$\frac{10 \cdot \rho \cdot \omega(X)}{M(X)}$	—	$C_M(fX) \cdot f(X)$	$\frac{T(X) \cdot 1000}{M(X)}$
Молярная концентрация эквивалента $C_N = C_M(f \cdot X)$, моль-экв./л	$\frac{10 \cdot \rho \cdot \omega(X)}{M(f \cdot X)}$	$\frac{C_M(X)}{f(X)}$	—	$\frac{T(X) \cdot 1000}{f(X) \cdot M(X)}$
Титр $T(X)$, г/мл	$\frac{\rho \cdot \omega(X)}{100}$	$\frac{C_M(X) \cdot M(X)}{1000}$	$\frac{C_M(fX) \cdot M(f \cdot X)}{1000}$	—

ОЦЕНИВАНИЕ

- Перечислите основные характеристики гомогенных систем.
- Назовите типы растворов и их особенности.
- Приведите примеры гомогенных газовых, жидких и твердых систем.
- Дайте определение понятию «раствор» и перечислите его компоненты.
- Приведите примеры насыщенных растворов, применяемых в пищевой промышленности.
- Назовите типы растворов в зависимости от агрегатного состояния компонентов и приведите примеры.
- Определите особенности насыщенных и ненасыщенных растворов.
- Что показывает концентрация раствора и каковы способы ее выражения?
- Зная исходные формулы и пользуясь таблицей 5.1, выведите формулы для пересчета концентрации из одного способа выражения в другой.
- **10.** Рассчитайте массовую долю сульфата меди (II) в растворе, полученном растворением медного купороса ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) массой 5,00 г в воде объемом 95 мл.
 Ответ: $\omega(\text{CuSO}_4) = 3,2\%$
- Рассчитайте массу хлорида натрия и объем воды, необходимых для приготовления раствора массой 300 г с массовой долей соли, равной 25%.
 Ответ: $m(\text{NaCl}) = 75 \text{ г}; V(\text{H}_2\text{O}) = 225 \text{ мл}$
- Рассчитайте массу хлороводорода, содержащегося в растворе объемом 200 мл, массовая доля растворенного вещества в котором составляет 15% и плотностью 1,072 г/мл.
 Ответ: $m(\text{HCl}) = 32,16 \text{ г}$
- Рассчитайте массу гидроксида натрия, который необходимо добавить к одноименному раствору массой 100 г с массовой долей растворенного вещества, равной 10%, чтобы увеличить концентрацию раствора до 20%.
 Ответ: $m(\text{NaOH}) = 12,5 \text{ г}$
- Рассчитайте объем воды, который необходимо добавить к раствору гидроксида натрия объемом 100 мл, молярная концентрация которого равна $C_M(\text{NaOH}) = 0,2$ моль/л, чтобы получить раствор с молярной концентрацией растворенного вещества, равной 0,05 моль/л.
 Ответ: $V(\text{H}_2\text{O}) = 300 \text{ мл}$

15. Рассчитайте объем воды, который необходимо добавить к раствору фосфорной кислоты массой 2000 г и массовой долей растворенного вещества, равной 40%, плотность которого 1,25 г/мл, чтобы получить раствор, молярная концентрация H_3PO_4 в котором 2,50 моль/л.

Ответ: $V(\text{H}_2\text{O}) = 1665,32$ мл

16. Рассчитайте массовую долю и молярную концентрацию гидроксида натрия в растворе, содержащем растворенное вещество массой 4,00 г. Объем раствора 1л, плотность раствора $\rho = 1$ г/мл.

Ответ: $C_M(\text{NaOH}) = 0,1$ моль/л; $\omega(\text{NaOH}) = 0,4$ %

**17. Рассчитайте массу серной кислоты, содержащейся в растворе объемом 250 мл, молярная концентрация эквивалента которого равна $C_M(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,15$ моль-экв/л.

Ответ: $m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,8375$ г

**18. Рассчитайте объем воды, который необходимо добавить к раствору перманганата калия объемом 200 мл, титр которого $T(\text{KMnO}_4) = 0,004741$ г/мл, чтобы получить раствор с молярной концентрацией эквивалента, равной 0,0500 моль-экв/л. Фактор эквивалентности перманганата калия равен 1/5.

Ответ: $V(\text{H}_2\text{O}) = 400$ мл

**19. Рассчитайте объем раствора щавелевой кислоты, молярная концентрация эквивалента которого равна 0,2000 моль-экв/л и который необходимо добавить к одноименному раствору объемом 500 мл с молярной концентрацией эквивалента, равной 0,0250 моль-экв/л, чтобы получить раствор с молярной концентрацией эквивалента, равной 0,1000 моль-экв/л. Фактор эквивалентности щавелевой кислоты равен 1/2.

Ответ: $V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 375$ мл

5.3. Теория электролитической диссоциации

После изучения данного параграфа вы будете способны:

- давать определение *электролитической диссоциации*;
- классифицировать электролиты по степени электролитической диссоциации;
- записывать уравнения диссоциации электролитов;
- прогнозировать признаки реакций, протекающих в растворах, и записывать уравнения этих реакций;
- определять условия протекания химических реакций в растворах.



Ключевые понятия

- Растворение
- Электролит
- Электролитическая диссоциация
- Слабый электролит
- Сильный электролит
- Реакции ионного обмена

5.3.1. Процессы, протекающие при растворении веществ в воде

Растворяясь в воде, химические вещества проявляют разные свойства. Например, некоторые вещества (кислоты, основания, соли) образуют растворы, проводящие электрический ток.



Химические вещества, расплавы и растворы которых проводят электрический ток, называются *электролитами*.

Существует ряд веществ, растворимых в воде, однако их растворы не проводят электрический ток (сахар, спирт, глицерин, мочевины и др.). Такие вещества называются *неэлектролитами*.

Причину электропроводности растворов кислот, оснований, солей объяснил шведский ученый (физик и химик) Сванте Август Аррениус, который разработал теорию электролитической диссоциации. Согласно этой теории, молекулы ряда химических веществ в водных растворах распадаются на отдельные заряженные частицы, которые называются ионами, а сам процесс распада молекул – *электролити-*



СВАНТЕ АВГУСТ АРРЕНИУС

(1859-1927)

Шведский физик и химик. Автор теории электролитической диссоциации (1887). Лауреат Нобелевской премии в области химии (1903).

ческой диссоциацией. Молекулы диссоциирующих веществ образуют два типа ионов: с положительным зарядом – катионы и с отрицательным – анионы. Сумма зарядов ионов, образованных при диссоциации, равна нулю, поэтому раствор в целом электрически нейтрален.

Электролитическая диссоциация является процессом обратимым, поэтому в растворах электролитов наряду с ионами находятся недиссоциированные молекулы. Наличие ионов в растворах и расплавах электролитов и обуславливает их электропроводность.



Электролитическая диссоциация – процесс распада электролита на ионы при его плавлении или растворении.

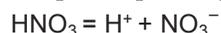
В зависимости от природы вещества и его концентрации процесс диссоциации может быть различным. В разбавленных растворах веществ с ионными или сильно полярными ковалентными связями равновесие процесса диссоциации смещено вправо, то есть вещество практически нацело диссоциировано на ионы. В этом случае опускают знак обратимости и записывают процесс диссоциации в виде стрелочки, направленной в одну сторону, или знака равенства. Этот вид записи не противоречит обратимости процесса диссоциации, но означает, что процесс диссоциации смещен вправо:



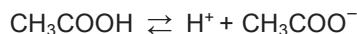
В случае веществ со слабо полярными связями диссоциация проявляется не столь сильно. В таких растворах наряду с ионами существуют и молекулы растворенного вещества. Это в уравнениях реакций указывают с помощью знака обратимости.

В зависимости от степени диссоциации электролиты можно разделить на две группы: сильные электролиты и слабые электролиты.

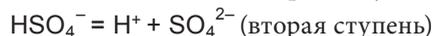
а) **Сильные электролиты** – вещества с ионной кристаллической решеткой (растворимые соли, основания) или с сильно полярными ковалентными связями. При растворении, в результате взаимодействия с полярными молекулами воды, их кристаллические решетки разрушаются, молекулы ионизируются и ионы переходят в раствор в гидратированном виде:



б) **Слабые электролиты** – вещества со слабо полярными ковалентными связями, которые могут лишь частично ионизироваться. При их растворении диполь-дипольное взаимодействие между молекулами растворенного вещества и молекулами воды не всегда приводит к образованию ионов. Часть молекул не диссоциирует на ионы:



Ступенчатая диссоциация. В некоторых случаях распад молекул на ионы может протекать в несколько стадий. Например, серная кислота диссоциирует по двум ступеням:



В разбавленных водных растворах растворимые соли диссоциированы полностью.

5.3.2. Реакции в растворах электролитов

Поскольку большинство аналитических реакций протекает в растворах, становится понятным, что в них участвуют не растворенные вещества, а присутствующие в растворах компоненты. Диссоциирующие вещества образуют ионы, и они принимают участие в аналитических реакциях. Если в результате реакции в системе образуются новые компоненты, обеспечивающие смещение существующего равновесия процесса электролитической диссоциации вправо, то такая реакция может протекать до конца. В противном случае в системе устанавливается новое равновесие с одинаковыми шансами быть смещенными как вправо, так и влево.

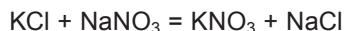
Выполните!

Объясните, почему раствор сахара не проводит электрический ток.

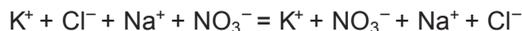


Частицы, которые появляются в растворе в результате взаимодействия растворенного вещества с молекулами растворителя, называются *компонентами раствора*.

Если к раствору хлорида калия добавить раствор нитрата натрия, можно предположить, что будет протекать реакция по схеме:

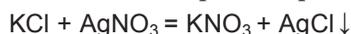


При более внимательном изучении этой реакции можно увидеть, что качественных изменений в данной системе не происходит:

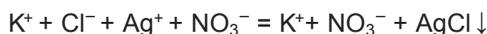


Следовательно, нельзя утверждать, что протекает химическая реакция.

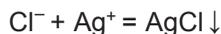
Другая картина наблюдается, если вместо нитрата натрия взять нитрат серебра:



При смешении растворов хлорида калия и нитрата серебра образуется белый творожистый осадок хлорида серебра. В системе протекает химическая реакция, обусловленная соединением ионов серебра и хлорид-ионов с образованием труднорастворимого вещества AgCl :



Данная форма записи называется *полным ионным уравнением (ПИУ)*, а предыдущая – *молекулярным уравнением (МУ)*. В результате этих превращений изменился качественный состав системы, которая содержит как ионы K^+ и NO_3^- , так и труднорастворимый осадок AgCl . Если выделить только ионы, принимающие участие в химической реакции, то получим *сокращенное ионное уравнение (СИУ)*:



Реакции ионного обмена. В аналитической химии часто встречаются различные типы реакций, протекающих между ионами. Очень важно знать условия их протекания до конца и правильно записывать уравнения соответствующих реакций.

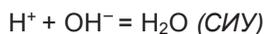
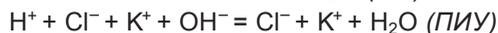
Реакции ионного обмена – наиболее часто встречаемые в аналитической химии. Для протекания реакций ионного обмена до конца необходимо, чтобы хотя бы один из продуктов уходил из сферы реакции в виде осадка, газа или слабого электролита.

а) *Образование осадка:*



Аналитическим сигналом этой реакции является образование труднорастворимого белого осадка сульфата бария BaSO_4 .

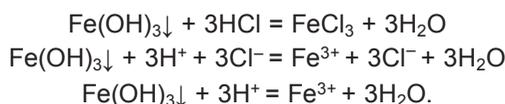
б) *Образование слабого электролита.* Примером может служить реакция между сильной кислотой и сильным основанием (реакция нейтрализации):



в) *Выделение газа.* В качестве примера реакции ионного обмена, протекающей с выделением малорастворимого газа, можно привести реакцию идентификации карбонатов:



При написании уравнений реакций растворения осадков необходимо учитывать природу электролита и растворимость реагирующих веществ. Например, процесс растворения гидроксида железа (III) в соляной кислоте можно выразить следующим уравнением:



5.3.3. Концентрация ионов в растворах

При растворении в воде одни вещества распределяются в растворе в виде гидратированных молекул, другие – диссоциируют на ионы.

Компонентами растворов неэлектролитов являются гидратированные молекулы. Число находящихся в растворе гидратированных молекул равно числу растворенных молекул. Концентрация компонентов раствора равна молярной концентрации растворенного вещества и называется *аналитической концентрацией*.

Хлорид натрия NaCl в разбавленном растворе полностью диссоциирует на ионы:



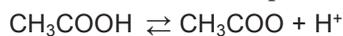
Так как при диссоциации соли количеством вещества 1 моль образуется 1 моль ионов Na^+ и 1 моль ионов Cl^- , то молярные концентрации ионов натрия и хлора равны молярной концентрации соли. Таким образом, аналитическая концентрация хлорида натрия равна аналитическим концентрациям ионов Cl^- и Na^+ .

В случае раствора серной кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/л в растворе при полной диссоциации образуется такое же количество сульфат-ионов SO_4^{2-} и в два раза больше ионов водорода: $\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$. Поэтому молярная концентрация сульфат-ионов равна 0,1 моль/л, а ионов водорода – $(0,1 \cdot 2) = 0,2$ моль/л. Аналитическая концентрация серной кислоты и сульфат-ионов равны, а аналитическая концентрация ионов водорода в два раза больше.

При диссоциации вещества с общей формулой K_nA_m : $K_nA_m = nK^{m+} + mA^{n-}$ молярные концентрации ионов можно выразить, исходя из аналитической концентрации вещества:

$$\begin{aligned} C_M(K^{m+}) &= nC_M(K_nA_m) \\ C_M(A^{n-}) &= mC_M(K_nA_m) \end{aligned}$$

В растворах частично диссоциированных веществ присутствуют как ионы, так и молекулы. Например, в растворе уксусной кислоты присутствуют ионы водорода, ацетат-ионы и недиссоциированные молекулы кислоты. В таких случаях аналитическая концентрация кислоты равна сумме концентраций диссоциированных и недиссоциированных молекул при равновесии:



Концентрации компонентов в состоянии равновесия записывают в квадратных скобках и называют равновесными концентрациями:

$$C_M(\text{CH}_3\text{COOH}) = [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{молек.}} + [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{диссоц.}}$$

Концентрацию диссоциированных молекул $[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{диссоц.}}$ можно выразить через концентрацию соответствующих ионов: $[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{диссоц.}} = [\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$.

Следовательно, аналитическую концентрацию уксусной кислоты можно выразить через концентрацию компонентов в следующем виде:

$$C_M(\text{CH}_3\text{COOH}) = [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{молек.}} + [\text{H}^+]$$

или

$$C_M(\text{CH}_3\text{COOH}) = [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{молек.}} + [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

Из изложенного следует, что для количественного определения какого-либо вещества в растворе недостаточно определить содержание только одного компонента, получаемого при растворении анализируемого соединения, потому что его концентрация не всегда равна аналитической концентрации вещества. Необходимо знать все компоненты раствора, образующиеся при растворении вещества, соотношения между их концентрациями и методы их расчета.

ОЦЕНИВАНИЕ

1. Установите различия между электролитами и неэлектролитами.
2. Опишите причины диссоциации веществ при растворении.
3. Объясните понятия «сильные и слабые электролиты».
4. Объясните роль растворителя (воды) в процессе диссоциации.
5. Приведите примеры кислот, являющихся сильными электролитами.
6. Укажите гидроксиды, относящиеся к слабым электролитам:
NaOH; Ca(OH)₂; Fe(OH)₃; KOH; NH₄OH
7. Закончите уравнения возможных реакций и укажите их аналитический сигнал:
 - а) HNO_{3(конц.)} + Cu →
 - в) H₂SO₄ + Ca(NO₃)₂ →
 - б) KCl + Na₂SO₄ →
 - г) Na₂CO₃ + HCl →
8. Укажите компоненты, присутствующие в растворах следующих веществ:
CH₃OH; H₃PO₄; FeCl₃; NaCl; H₂CO₃; Na₂SO₄; NH₄OH; H₂S

5.4. Равновесие в гетерогенных системах

После изучения данного параграфа вы будете способны:

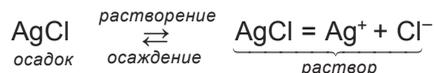
- применять закон действующих масс для гетерогенных систем;
- выводить математическое выражения для *произведения растворимости* (ПР);
- рассчитывать растворимость и произведение растворимости труднорастворимых веществ;
- определять концентрации ионов в насыщенных растворах труднорастворимых соединений;
- использовать понятие растворимости и молярной концентрации ионов для решения задач.

5.4.1. Растворимость. Произведение растворимости

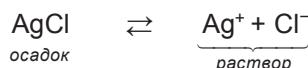
Среди аналитических реакций особое место занимают реакции, протекающие с образованием осадков. Эти реакции приводят к образованию гетерогенных систем типа *раствор – осадок* и лежат в основе методов идентификации, разделения, концентрирования и количественного определения ряда компонентов.

Согласно теории электролитической диссоциации, при растворении веществ с ионной кристаллической решеткой происходит разрушение кристаллической решетки, и в раствор переходят отдельные гидратированные ионы. Следовательно, в насыщенном растворе труднорастворимого электролита, находящегося в контакте с твердым веществом, устанавливается равновесие, и одновременно протекают два противоположно направленных процесса: *растворение* осадка (переход ионов из кристаллической решетки в раствор) и *кристаллизация* – соединение ионов, находящихся в растворе, с образованием осадка.

Например,



Для упрощения молекулярную форму растворенного вещества опускаем и пишем:



Любой обратимый процесс характеризуется константой равновесия:

$$K_{\text{равн.}} = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]} \quad (5.15)$$



Ключевые понятия

- Растворимость
- Произведение растворимости
- Насыщенные растворы
- Ионное произведение
- Образование осадков

Концентрация труднорастворимого вещества $[AgCl]$ в гетерогенной системе имеет практически постоянное значение, и тогда выражение константы равновесия 5.15 преобразуется:

$$K_{равн.} \cdot [AgCl] = [Ag^+] \cdot [Cl^-] \quad (5.16)$$

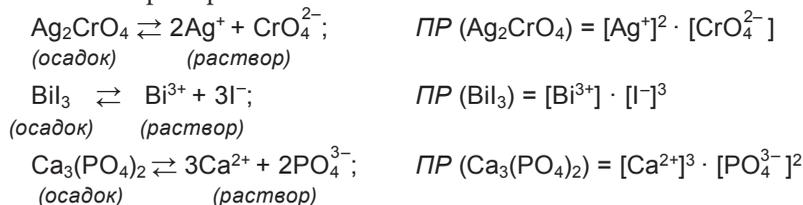
Произведение двух констант имеет постоянное значение. Соответственно выражение можно преобразовать:

$$[Ag^+] \cdot [Cl^-] = конст.$$

Из этого выражения следует, что в насыщенном растворе труднорастворимого электролита, находящегося в состоянии равновесия с осадком, произведение концентраций ионов представляет собой постоянное значение при данной температуре. Эта физическая величина называется *произведением растворимости* и обозначается как **ПР**.

$$ПР (AgCl) = [Ag^+] \cdot [Cl^-] \quad (5.17)$$

Если труднорастворимый электролит диссоциирует с образованием более двух ионов, концентрации ионов в выражении ПР возводят в степени соответствующих стехиометрических коэффициентов. Например:



В общем виде:

$$Kt_nAn_m \rightleftharpoons nKt^{m+} + mAn^{n-}; \quad ПР (Kt_nAn_m) = [Kt^{m+}]^n \cdot [An^{n-}]^m \quad (5.18)$$

(осадок) (раствор)

Растворимость зависит от природы вещества, природы растворителя и температуры. При постоянных условиях растворимость зависит только от природы химического вещества.



Растворимость – способность вещества растворяться в растворителях.

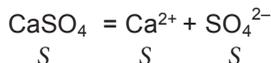


В аналитической химии растворимость выражается молярной концентрацией растворенного вещества (моль/л) и обозначается **P** или **S**.

Растворимость – это величина которая может быть определена экспериментально. Зная растворимость, можно рассчитать произведение растворимости труднорастворимого соединения.

Пример 1 Рассчитайте произведение растворимости сульфата кальция, если при температуре 25 °С в 250 мл насыщенного раствора содержится 0,1655 г растворенной соли.

Решение: В насыщенном растворе сульфата кальция растворенное вещество диссоциирует по уравнению:



По уравнению, характеризующему раствор $C_M(CaSO_4) = [Ca^{2+}] = [SO_4^{2-}]$, рассчитываем молярную концентрацию сульфата кальция в насыщенном растворе:

$$C_M(CaSO_4) = \frac{0,1655 \text{ г}}{136 \text{ г/моль} \cdot 0,25 \text{ л}} = 0,00487 \text{ (моль/л)}$$

Следовательно, произведение растворимости равно:

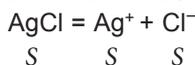
$$ПР (CaSO_4) = [Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 0,00487 \cdot 0,00487 = 2,37 \cdot 10^{-5}$$

Пример 2 Рассчитайте растворимость хлорида серебра (в моль/л), если $ПР(AgCl) = 1,78 \cdot 10^{-10}$.

Решение: В насыщенном растворе хлорида серебра растворенное вещество полностью диссоциирует по уравнению:



Обозначим растворимость AgCl через S (моль/л), молярные концентрации ионов Ag^+ и Cl^- имеют такое же значение S .

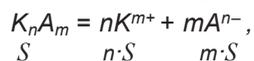


Заменяя в выражении $ПР$ молярные концентрации ионов растворимостью, получаем выражение:

$$ПР(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = S \cdot S = S^2,$$

где $S(\text{AgCl}) = \sqrt{ПР(\text{AgCl})} = \sqrt{1,78 \cdot 10^{-10}} = 1,33 \cdot 10^{-5}$ (моль/л)

Для труднорастворимых электролитов, диссоциирующих в растворах согласно уравнению:



соотношение растворимости и произведения растворимости выражается формулой:

$$ПР(K_n A_m) = (n \cdot S)^n \cdot (m \cdot S)^m = n^n \cdot m^m \cdot S^{n+m} \quad (5.19)$$

Из (5.19) растворимость вещества $K_n A_m$ выражается формулой:

$$S(K_n A_m) = \sqrt[n+m]{\frac{ПР(K_n A_m)}{n^n \cdot m^m}} \quad (5.20)$$

Таким образом, если известна растворимость труднорастворимого электролита, можно вычислить произведение растворимости по формуле (5.19), и наоборот (5.20).



Растворы, в которых произведение концентраций ионов (взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам) равно произведению растворимости данного электролита, являются *насыщенными растворами*.

В случае, если произведение концентраций ионов (взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам) в растворе меньше произведения растворимости электролита, такие растворы являются *ненасыщенными*.

Растворы, в которых произведение концентраций ионов (взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам) больше произведения растворимости электролита, являются *пересыщенными растворами*.

5.4.2. Условия образования осадков

Произведение растворимости имеет большое значение в аналитической химии, поскольку, пользуясь им, можно рассчитать возможность образования или растворения осадков в аналитических реакциях, а также вычислить полноту осаждения определяемого иона. Рассмотрим несколько примеров.

Пример 1 Определите, образуется ли осадок хлорида серебра (AgCl), если к 5 мл раствора нитрата серебра, молярная концентрация которого равна 0,1 моль/л, добавить 5 мл раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 0,01 моль/л.

Решение: Рассчитаем концентрации ионов Ag^+ и Cl^- в конечном растворе, определив величину объема смеси после смешения двух растворов. По условию задачи концентрации ионов равны:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{C_{\text{Ag}^+} \cdot V_{\text{Ag}^+}}{V_{\text{Ag}^+} + V_{\text{Cl}^-}} = \frac{0,1 \text{ моль} \cdot 5 \text{ мл}}{10 \text{ мл}} = 0,05 \text{ моль/л};$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{C_{\text{Cl}^-} \cdot V_{\text{Cl}^-}}{V_{\text{Ag}^+} + V_{\text{Cl}^-}} = \frac{0,01 \text{ моль} \cdot 5 \text{ мл}}{10 \text{ мл}} = 0,005 \text{ моль/л}.$$

Произведение концентраций ионов:

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 0,05 \cdot 0,005 = 2,5 \cdot 10^{-4}$$

Эта величина ($2,5 \cdot 10^{-4}$) больше величины произведения растворимости ($1,78 \cdot 10^{-10}$), а следовательно, раствор будет пересыщенным и осадок выпадет.



В растворах осадок образуется, если произведение концентраций ионов (**ИП**) превышает величину произведения растворимости (**ПР**) труднорастворимого электролита.
 $ИП > ПР$ – условие образования осадков.

Пример 2 Определите, образуется ли осадок хлорида серебра ($AgCl$), если к 5 мл раствора нитрата серебра, молярная концентрация которого равна $0,00001$ моль/л, добавить 5 мл раствора соляной кислоты с молярной концентрацией $0,00001$ моль/л.

Решение: Задача решается аналогично предыдущей. После выполнения математических расчетов находим:

$$[Ag^+] = [Cl^-] = \frac{0,00001 \text{ моль/л} \cdot 5 \text{ мл}}{10 \text{ мл}} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

и

$$ИП(AgCl) = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = 5 \cdot 10^{-6} \cdot 5 \cdot 10^{-6} = 2,5 \cdot 10^{-11}$$

Величина ионного произведения (**ИП**) равна $2,5 \cdot 10^{-11}$, и она меньше, чем произведение растворимости ($ПР=1,78 \cdot 10^{-10}$), а значит, раствор ненасыщенный и не созданы условия для выпадения осадка $AgCl$. Для создания условий выпадения осадка необходимо в систему дополнительно ввести некоторое количество нитрата серебра или соляной кислоты.



Следовательно, осадок растворяется, если произведение концентраций соответствующих ионов (**ИП**) меньше величины произведения растворимости (**ПР**) данного труднорастворимого электролита. $ИП < ПР$ – условие растворения осадка.

Так как абсолютно нерастворимых веществ не существует, то полное осаждение ионов из раствора невозможно. Часть ионов остается в растворе, и их концентрация очень мала. Поэтому при осаждении определенного иона или группы ионов необходимо выбрать тот аналитический реактив, который образует с определяемым ионом труднорастворимый электролит с наименьшим значением произведения растворимости.

В некоторых случаях, несмотря на то, что аналитические реактивы почти полностью осаждают определяемый ион, их все же не используют в качестве осадителя, так как одновременно они осаждают и другие ионы. Поэтому в таких случаях используют реактивы, обладающие большей селективностью, хотя растворимость образуемых ими осадков больше. Более полное

осаждение достигается созданием более высоких концентраций реагента-осадителя. Для этого рекомендуется добавлять избыток осадителя, в полтора раза превышающий теоретически рассчитанное количество.

Выполните!

Каковы условия образования и растворения осадков? Как можно увеличить полноту осаждения ионов?



Осаждение считается полным, если концентрация оставшегося в растворе осажденного вещества не превышает величину 10^{-6} моль/л.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

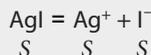
1. Рассчитайте растворимость (моль/л) хромата свинца $PbCrO_4$, если $ПР (PbCrO_4) = 1,8 \cdot 10^{-14}$.

$$\text{Решение: } S (PbCrO_4) = \sqrt{ПР (PbCrO_4)} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-14}} = 1,34 \cdot 10^{-7} \text{ (моль/л)}$$

$$\text{Ответ: } S (PbCrO_4) = 1,34 \cdot 10^{-7} \text{ (моль/л)}$$

2. Рассчитайте произведение растворимости йодида серебра $ПР (AgI)$, если растворимость $S (AgI) = 9,11 \cdot 10^{-9}$ (моль/л).

Решение: Запишем уравнение, описывающее диссоциацию в насыщенном растворе йодида серебра:



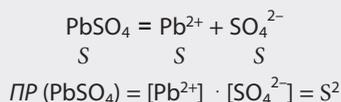
Так как концентрации ионов Ag^+ и Cl^- равны молярной концентрации соли, произведение растворимости можно рассчитать по формуле:

$$PP(\text{AgI}) = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{I}^-] = S \cdot S = (S(\text{AgI}))^2 = (9,11 \cdot 10^{-8})^2 = 8,3 \cdot 10^{-17}$$

$$\text{Ответ: } PP(\text{AgI}) = 8,3 \cdot 10^{-17}$$

3. Рассчитайте массу (г) сульфата свинца, находящегося в насыщенном растворе объемом 50 мл, если произведение растворимости $PP(\text{PbSO}_4) = 1,6 \cdot 10^{-8}$.

Решение: Растворимость сульфата свинца, выраженная в моль/л, представляет собой молярную концентрацию соли в насыщенном растворе. Растворимость может быть рассчитана из произведения растворимости:



откуда:

$$S(\text{PbSO}_4) = \sqrt{PP(\text{PbSO}_4)} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-8}} = 1,26 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л)}$$

Зная концентрацию сульфата свинца, рассчитаем массу соли в растворе по формуле:

$$m(\text{PbSO}_4) = C(\text{PbSO}_4) \cdot M(\text{PbSO}_4) \cdot V_{\text{р-ра}} = 1,26 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} \cdot 303,3 \text{ г/моль} \cdot 0,05 \text{ л} = 1,91 \cdot 10^{-3} \text{ г}$$

$$\text{Ответ: } m(\text{PbSO}_4) = 1,91 \cdot 10^{-3} \text{ г}$$

4. Рассчитайте, выпадет ли осадок при смешении двух растворов: раствора йодида калия объемом 5 мл, молярная концентрация которого равна 10^{-3} моль/л, и нитрата серебра объемом 5 мл, молярная концентрация которого равна 10^{-3} моль/л. $PP(\text{AgI}) = 8,3 \cdot 10^{-17}$.

Решение: При смешении растворов объем смеси увеличивается в два раза, а концентрации ионов $[\text{Ag}^+]$ и $[\text{I}^-]$ уменьшаются в два раза. Рассчитаем концентрации ионов $[\text{Ag}^+]$ и $[\text{I}^-]$ после смешения исходных растворов, пренебрегая выпадением осадка:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{C(\text{AgNO}_3)}{2} = \frac{10^{-3}}{2} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л)}$$

$$[\text{I}^-] = \frac{C(\text{KI})}{2} = \frac{10^{-3}}{2} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л)}$$

Зная концентрации ионов $[\text{Ag}^+]$ и $[\text{I}^-]$ после смешения, рассчитаем произведение ионов: $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{I}^-]$. Если эта величина превышает $PP(\text{AgI})$, то осадок будет выпадать, в противном случае выпадение осадка не будет наблюдаться.

$$IP(\text{AgI}) = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{I}^-] = 5 \cdot 10^{-4} \cdot 5 \cdot 10^{-4} = 2,5 \cdot 10^{-7}$$

Так как $IP > PP$, то осадок выпадет.

Ответ: осадок выпадет

ОЦЕНИВАНИЕ

1. Приведите примеры гетерогенных систем, образованных веществами в перечисленных агрегатных состояниях: а) жидкость-газ; б) жидкость-жидкость; в) газ-твердое вещество; г) твердое вещество-твердое вещество.
2. Объясните, почему не существует гетерогенных систем, в которых компоненты находятся в газообразном состоянии.
3. Сформулируйте понятие «произведение растворимости» и объясните, какие растворы оно характеризует.
4. Приведите условия образования осадков в растворах труднорастворимых электролитов.
5. Объясните понятия «насыщенный раствор» и «концентрированный раствор».
6. Рассчитайте произведение растворимости фторида кальция ($PP(\text{CaF}_2)$), если в растворе объемом один литр растворяется соль массой 0,0168 г.

$$\text{Ответ: } PP(\text{CaF}_2) = 4,0 \cdot 10^{-11}$$

7. Определите, выпадет ли осадок йодида свинца (PbI_2) при смешении двух растворов: раствора нитрата свинца объемом 20 мл, молярная концентрация которого равна 0,01 моль/л, и рас-

твора йодида калия объемом 50 мл, молярная концентрация которого равна 0,005 моль/л.
 $PP(\text{PbI}_2) = 1,1 \cdot 10^{-9}$.

Ответ: $ИП > PP$, осадок выпадет

8. Вычислите концентрацию ионов Ba^{2+} и хромат-ионов CrO_4^{2-} в насыщенном растворе хромата бария, если $PP(\text{BaCrO}_4) = 1,2 \cdot 10^{-10}$

Ответ: $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{CrO}_4^{2-}] = 1,095 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

9. Рассчитайте растворимость хлорида серебра (моль/л), исходя из $PP(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}$.

Ответ: $S(\text{AgCl}) = 1,33 \cdot 10^{-5}$ моль/л

10. Рассчитайте растворимость сульфида меди (II) Cu_2S (моль/л), исходя из $PP(\text{Cu}_2\text{S}) = 2,5 \cdot 10^{-48}$.

Ответ: $S(\text{Cu}_2\text{S}) = 8,55 \cdot 10^{-17}$ моль/л

11. Рассчитайте произведение растворимости $PP(\text{PbCl}_2)$, если молярная концентрация соли в насыщенном растворе при стандартных условиях равна $1,59 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Ответ: $PP(\text{PbCl}_2) = 1,61 \cdot 10^{-5}$

12. Рассчитайте произведение растворимости $PP(\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2)$, если молярная концентрация соли в насыщенном растворе при стандартных условиях равна $1,85 \cdot 10^{-9}$ моль/л.

Ответ: $PP(\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2) = 2,34 \cdot 10^{-42}$

13. Исходя из произведения растворимости $PP(\text{PbCO}_3) = 7,5 \cdot 10^{-14}$, рассчитайте массу (г) карбоната свинца, содержащуюся в насыщенном растворе объемом 5 л.

Ответ: $m(\text{PbCO}_3) = 3,66 \cdot 10^{-4}$ г

14. Рассчитайте, можно ли приготовить раствор бромидов свинца, молярная концентрация которого равна $C_M(\text{PbBr}_2) = 0,1$ моль/л, если $PP(\text{PbBr}_2) = 9,1 \cdot 10^{-6}$.

Ответ: невозможно, так как растворимость соли $S(\text{PbBr}_2) = 1,32 \cdot 10^{-2}$ моль/л

15. Рассчитайте, возможно ли полное растворение хлорида меди (II) массой 3 г в дистиллированной воде объемом 50 мл, если $PP(\text{CuCl}_2) = 1,2 \cdot 10^{-6}$.

Ответ: $ИП < PP$, растворение будет полным

16. Рассчитайте, выпадет ли осадок при смешении двух растворов: раствора сульфата натрия объемом 20 мл, молярная концентрация которого равна 10^{-3} моль/л, и раствора хлорида бария объемом 50 мл, молярная концентрация которого равна 10^{-2} моль/л. $PP(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$.

Ответ: $ИП > PP$, осадок выпадет

17. К раствору, содержащему 0,1 моль/л хлорида калия и 0,1 моль/л йодида калия постепенно добавляют раствор нитрата серебра AgNO_3 . Какая соль начнет осаждаться первой? $PP(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}$; $PP(\text{AgI}) = 8,3 \cdot 10^{-17}$.

Ответ: первым начнет осаждаться AgI

5.5. Равновесия в растворах слабых электролитов

После изучения данного параграфа вы будете способны:

- количественно характеризовать процесс диссоциации;
- классифицировать электролиты по степени диссоциации;
- **выводить математическое выражение степени диссоциации и константы диссоциации;
- **рассчитывать величину степени диссоциации слабых электролитов, используя константу диссоциации и концентрации ионов в растворе;
- объяснять двойственный характер воды в процессе диссоциации;
- давать определение понятиям водородный и гидроксидный показатели и применять эти понятия в практических расчетах;
- объяснять выражение ионное произведение воды и применять его для определения реакции среды и для вычисления водородного показателя.

5.5.1. Количественные характеристики процесса диссоциации

Степень электролитической диссоциации. В растворах слабых электролитов растворенное вещество не полностью распадается на ионы. Часть растворенного вещества находится в недиссоциированном виде.



Отношение числа диссоциированных молекул растворенного вещества к общему числу молекул электролита, введенного в раствор, называется степенью диссоциации и обозначается α :

$$\alpha = \frac{\text{Число диссоциированных молекул}}{\text{Общее число молекул электролита в растворе}}. \quad (5.21)$$

Например, если в литре раствора содержится 0,05 моль уксусной кислоты, а на ионы распалось лишь 0,001 моль, тогда степень диссоциации равна:

$$\alpha = 0,001/0,05 = 0,02$$

Следовательно, в данном растворе в виде ионов находится лишь 0,02 части от общего числа молекул, введенных в раствор, а 0,98 частей остались в недиссоциированном виде.

Чаще всего степень диссоциации измеряют в процентах:

$$\alpha, (\%) = \frac{C_{(\text{продиссоц.})}}{C_{(\text{общ.})}} \cdot 100\%, \quad (5.22)$$

Для 0,05 молярного раствора уксусной кислоты имеем:

$$\alpha, (\%) = 0,001/0,05 \cdot 100\% = 2\%$$

По способности диссоциировать в растворе все электролиты можно разделить на **сильные** и **слабые**. Для сильных электролитов степень диссоциации стремится к единице, для слабых электролитов – к нулю.

Используя величину степени диссоциации, можно предложить деление электролитов на три группы: *сильные*, *слабые* и *электролиты средней силы*. Электролиты, которые в растворах с концентрацией $\sim 0,1$ моль/л имеют степень диссоциации $\alpha \geq 0,3$ (30%), являются *сильными электролитами*. Известно, что сильные электролиты находятся в растворах в основном в виде ионов. Число диссоциированных молекул намного больше числа недиссоциированных. К этой группе относится часть минеральных кислот (хлороводородная, бромоводородная, йодоводородная, азотная, серная, хлорноватая и др.), щелочи (гидроксиды натрия, калия, бария, кальция и др.) и большинство растворимых солей.

Электролиты, степень диссоциации которых находится в пределах $0,3 - 0,05$ ($30\% > \alpha > 5\%$), относят к *электролитам средней силы*. К этой группе можно отнести фосфорную кислоту (по средней величине степени диссоциации по всем ступеням), сернистую кислоту и др. Число диссоциированных молекул немного больше числа или сравнимо с числом недиссоциированных молекул.

К *слабым электролитам* относят электролиты, степень диссоциации которых составляет меньше $\alpha < 0,05$ ($\alpha < 5\%$). В эту группу входят следующие кислоты: уксусная, азотистая, угольная, сероводородная, фтороводородная, хлористая, борная, а также некоторые основания (например, гидроксид аммония и др.).

Степень диссоциации – это абстрактное число, значение которого зависит от природы растворенного вещества и растворителя, от температуры и концентрации. При разбавлении растворов степень диссоциации увеличивается, приближаясь к единице, а с увеличением концентрации раствора она уменьшается.

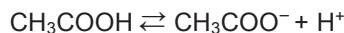


Ключевые понятия

- Слабые электролиты
- Степень диссоциации
- Константа диссоциации
- Ионизация воды
- Ионное произведение воды
- Водородный показатель

В случае, если электролитическая диссоциация сопровождается поглощением тепла, нагревание способствует увеличению степени диссоциации, и наоборот.

****Константа электролитической диссоциации.** Электролитическая диссоциация молекул слабых электролитов в растворе представляет собой обратимый процесс, равновесие которого смещено влево. Например, диссоциация уксусной кислоты выражается уравнением:



Как и в любом обратимом процессе, здесь устанавливается равновесие между недиссоциированными молекулами уксусной кислоты (CH_3COOH) и ионами (CH_3COO^- и H^+). Применив закон действующих масс, получим уравнение:

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}, \quad (5.23)$$

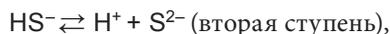
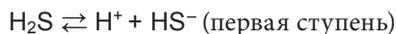
где K – константа электролитической диссоциации.



Константа электролитической диссоциации представляет собой отношение произведения равновесных концентраций ионов, на которые диссоциирует электролит, возведенных в степени их стехиометрических коэффициентов, к равновесной концентрации недиссоциированных молекул.

Понятие константы электролитической диссоциации справедливо только для слабых электролитов и электролитов средней силы. Для сильных электролитов константа электролитической диссоциации теряет смысл, так как концентрация недиссоциированных молекул стремится к нулю, а сама константа приобретает неопределенные значения. Пользуясь значениями констант, электролиты можно сравнивать между собой. Чем больше константа диссоциации, тем в большей степени диссоциирован электролит (тем он сильнее). Например, азотистая кислота ($K(\text{HNO}_2) = 4,5 \cdot 10^{-4}$) более сильный электролит, чем уксусная ($K(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,74 \cdot 10^{-5}$).

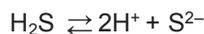
Для электролитов, диссоциирующих по ступеням, каждая ступень диссоциации характеризуется своим значением константы. Например, диссоциацию сероводородной кислоты можно представить следующими уравнениями:



и соответственно константы диссоциации на каждой ступени равны:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 1,0 \cdot 10^{-7} \quad (5.24) \quad K_2 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = 2,5 \cdot 10^{-13} \quad (5.25)$$

Суммарный процесс диссоциации выражается уравнением:

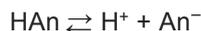


и характеризуется общей константой электролитической диссоциации:

$$K_{\text{общ.}} = K_1 \cdot K_2 = \frac{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} \quad (5.26)$$

На основании закона действующих масс и понятия степени диссоциации можно вывести математическую зависимость между константой и степенью диссоциации.

Диссоциацию слабых одноосновных кислот в общем виде можно выразить уравнением:



Тогда константа электролитической диссоциации будет выражаться уравнением:

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{An}^-]}{[\text{HAn}]} \quad (5.27)$$

Если обозначить молярную концентрацию кислоты как C , а степень диссоциации кислоты как α , то концентрация каждого из ионов будет равна αC , концентрация недиссоциированных молекул – $(C - \alpha \cdot C)$ или $C(1-\alpha)$. Подставив эти значения в уравнение константы диссоциации, получим:

$$K = \frac{C\alpha \cdot C\alpha}{C(1-\alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} \quad (5.28)$$

Полученное уравнение устанавливает взаимосвязь между константой диссоциации $K_{\text{дис.}}$, степенью диссоциации α и концентрацией электролита C . С помощью этого уравнения можно рассчитать степень диссоциации при различных концентрациях, а также увидеть, что с уменьшением концентрации электролита степень диссоциации возрастает. Например, при разбавлении в десять раз децимолярного (0,1М) раствора уксусной кислоты степень диссоциации увеличивается более чем в три раза (от 1,32% до 4,18%). Так как выражение (5.28) показывает влияние концентрации (разбавления) на степень диссоциации электролита, то оно является математическим выражением закона разбавления. В случае не очень разбавленных растворов слабых электролитов степень диссоциации столь мала ($\alpha < 0,05$), что разность $(1 - \alpha)$ можно считать равной единице. Учитывая это, выражение 5.28 упрощается:

$$K = C\alpha^2, \text{ откуда } \alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} \quad (5.29)$$

В отличие от степени диссоциации константа диссоциации слабого электролита имеет постоянное значение и не зависит от концентрации электролита, а только от температуры раствора.

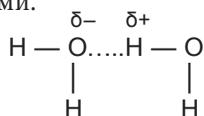
5.5.2. Диссоциация воды. Ионное произведение воды

После изучения данного параграфа вы будете способны:

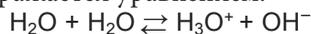
- объяснять двойственный характер воды в процессе диссоциации;
- выводить ионное произведение воды;
- применять ионное произведение воды для расчета концентрации ионов H^+ и OH^- ;
- определять среду водных растворов.

Двойственный характер воды в процессе диссоциации

Разрушительный характер молекул воды, возникающий при растворении веществ, не ослабевает даже в отсутствие таковых. Молекулы воды «атакуют» друг друга, взаимодействуя противоположно заряженными полюсами.



В результате таких атак полярные связи Н–О поляризуются еще сильнее. В случае, когда две молекулы «атакованы» большим числом соседних молекул, сила действия которых превышает силу химической связи Н–О, в итоге происходит ее разрыв. В результате одна из «атакованных» молекул распадается, уступая водород другой «атакованной» молекуле, а сама превращается в гидроксид-ион. В свою очередь, молекула, присоединившая катион водорода, образует ион *гидроксония* H_3O^+ . Таким образом в воде появляется незначительное число ионов, обеспечивающих ее слабую электропроводность. Этот процесс представляет собой *ионизацию воды (автопротолиз)* и выражается уравнением:



Для упрощения часто используют сокращенную форму:



Следовательно, в процессе диссоциации вода проявляет двойственный характер, образуя катионы водорода H^+ и гидроксид-анионы OH^- , которые придают растворам разные свойства.

Применив закон действующих масс к процессу диссоциации воды, получаем выражение константы диссоциации, которая равна $1,8 \cdot 10^{-16}$:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \quad (5.31)$$

Так как вода – очень слабый электролит, то концентрация недиссоциированных молекул воды $[\text{H}_2\text{O}]$ – величина практически постоянная (при 25 °С), численно равная общей концентрации воды. Общую концентрацию воды можно рассчитать из отношения массы одного литра воды к молярной массе воды:

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000 \text{ г}}{1 \text{ л} \cdot 18 \text{ г/моль}} = 55,5556 \text{ моль/л}$$

Подставив это значение в выражение 5.31, получим:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] \quad (5.32)$$

Произведение двух констант ($K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]$) есть величина постоянная, которая обозначается K_w и называется **ионным произведением воды**. При температуре 25 °С ионное произведение воды K_w равно $1 \cdot 10^{-14}$:

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,5556 = 10^{-14} \quad (5.33)$$

и характерно для всех водных растворов.

Величина ионного произведения воды показывает, что вода диссоциирует незначительно и концентрации ионов H^+ и OH^- очень малы.

Согласно выражению 5.30, концентрации ионов H^+ и OH^- в воде равны между собой и, если ионное произведение воды равно 10^{-14} , то значение их концентраций равно:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ (моль/л)}$$

В чистой воде $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$. Водные растворы, в которых концентрации H^+ и OH^- равны, имеют нейтральную среду.

Так как величина ионного произведения воды представляет собой постоянную величину, то концентрации ионов $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ обратно пропорциональны. А значит, любое увеличение концентрации одного иона ведет к уменьшению концентрации другого. Таким образом, если концентрации ионов водорода больше значения 10^{-7} , то концентрации гидроксид-ионов принимают значения меньше 10^{-7} . Верно и обратное утверждение: если концентрации гидроксид-ионов больше значения 10^{-7} , то концентрации ионов водорода принимают значения меньше 10^{-7} . Несмотря на то, что концентрации $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ очень малы, они ни в коем случае не равны нулю, так как тогда и ионное

Выполните!

Объясните, почему процесс ионизации воды называется автопротолизом.

произведение воды должно принимать нулевое значение. Следовательно, в растворах сильных кислот помимо ионов водорода (H^+) имеются и гидроксид-ионы (OH^-), а в растворах щелочей вместе с гидроксид-ионами (OH^-) содержатся ионы водорода (H^+).

Растворы, в которых концентрация ионов водорода $[H^+]$ превышает концентрацию гидроксид-ионов $[OH^-]$, имеют кислую среду и называются *кислыми растворами*. Если же концентрация гидроксид-ионов $[OH^-]$ превышает концентрацию ионов водорода $[H^+]$, то растворы имеют щелочную среду и называются *щелочными растворами*.

Таблица 5.2. Характеристика растворов в зависимости от концентрации ионов $[H^+]$ и $[OH^-]$

Реакция среды	$[H^+]$	$[OH^-]$
кислая	$[H^+] > 10^{-7}$	$[OH^-] < 10^{-7}$
нейтральная	$[H^+] = 10^{-7}$	$[OH^-] = 10^{-7}$
щелочная	$[H^+] < 10^{-7}$	$[OH^-] > 10^{-7}$

Согласно выражению 5.33, если известна концентрация одного из ионов, можно рассчитать концентрацию другого.

Расчет концентраций $[H^+]$ и $[OH^-]$ в растворах сильных кислот и оснований

Пример 1. Рассчитайте концентрацию ионов OH^- в растворе, в котором концентрация ионов H^+ равна $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Решение: Исходя из выражения ионного произведения воды, концентрация $[OH^-]$ составит:

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}$$

После подстановки данных из условия задачи рассчитаем значение:

$$[OH^-] = 10^{-14} / 2,5 \cdot 10^{-4} = 4 \cdot 10^{-11} \text{ (моль/л)}$$

Ионное произведение воды K_w очень важно. Оно позволяет рассчитать концентрацию ионов водорода $[H^+]$ в любом водном растворе, если известно значение концентрации гидроксид-ионов (и наоборот).

В водных растворах кислот наряду с ионами водорода, полученными в результате диссоциации кислоты, существуют и ионы водорода, образовавшиеся при диссоциации воды. Таким образом, общая концентрация ионов водорода в кислых растворах представляет собой сумму концентраций ионов водорода, полученных в результате диссоциации кислоты и воды:

$$[H^+]_{\text{общ.}} = [H^+]_{\text{вод.}} + [H^+]_{\text{кисл.}}$$

Если $[H^+]_{\text{кисл.}} \gg [H^+]_{\text{вод.}}$, то концентрацией ионов водорода, образованных в результате диссоциации воды, можно пренебречь и тогда $[H^+]_{\text{общ.}} = [H^+]_{\text{кисл.}}$. Если кислота диссоциирует полностью, то $[H^+]_{\text{кисл.}} = C_{N(\text{кисл.})}$. Так как ионное произведение воды характеризует все водные растворы, то очевидно, что эта концентрация ионов водорода удовлетворяет условиям, предусмотренным выражением для K_{H_2O} . Следовательно, ионное произведение воды можно применять для расчета концентрации гидроксид-ионов $[OH^-]$ в растворах кислот.

Пример 2. Рассчитайте концентрацию гидроксид-ионов $[OH^-]$ в растворе соляной кислоты, концентрация которой равна 10^{-2} моль/л.

Решение: Соляная кислота является сильной кислотой и в растворах диссоциирует практически полностью: $HCl = H^+ + Cl^-$.



Учитывая, что, $[H^+]_{\text{кисл.}} = C_{M(HCl)}$, можно использовать выражение:

$$[OH^-] = \frac{K_w}{C_{M(HCl)}}$$

После подстановки численных значений рассчитаем концентрацию гидроксид-ионов $[OH^-]$:

$$[OH^-] = 10^{-14} / 10^{-2} = 10^{-12} \text{ (моль/л)}$$

Такие же рассуждения верны и для расчета концентрации ионов водорода в растворах щелочей:

$$[\text{OH}^-]_{\text{общ.}} = [\text{OH}^-]_{\text{вод.}} + [\text{OH}^-]_{\text{щ.}}; \text{ так как } [\text{OH}^-]_{\text{осн.}} \gg [\text{OH}^-]_{\text{вод.}},$$

получим, что $[\text{OH}^-]_{\text{общ.}} = [\text{OH}^-]_{\text{щ.}}; \quad [\text{OH}^-]_{\text{щ.}} = C_{N(\text{щ.})}$.

Выполните!

Объясните, в каких пределах меняются концентрации ионов H^+ и OH^- в растворах с кислотой и щелочной реакцией.

Пример 3. Рассчитайте концентрацию ионов водорода $[\text{H}^+]$ в растворе гидроксида калия, молярная концентрация которого равна 0,001 моль/л.

Решение: Гидроксид калия в водных растворах диссоциирует практически полностью: $\text{KOH} = \text{K}^+ + \text{OH}^-$.



Для вычислений применим формулу:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{C_{M(\text{KOH})}}$$

Подставив численные значения, находим $[\text{H}^+]$:

$$[\text{H}^+] = 10^{-14} / 10^{-3} = 10^{-11} \text{ (моль/л)}.$$

5.5.3. Водородный показатель pH

Из-за очень маленьких числовых значений величин концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов пользоваться ими не совсем удобно. В 1909 году датский биохимик Сёренсен предложил использовать для этого отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов водорода, который называется **водородным показателем** и обозначается как **pH**:

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

Одновременно с понятием водородного показателя начали пользоваться понятием **гидроксидный (или гидроксильный) показатель**, который обозначается как **pOH** и, подобно водородному показателю, равен отрицательному десятичному логарифму концентрации гидроксид-ионов:

$$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-]$$

Если прологарифмировать выражение ионного произведения воды, поменяв знаки, получим:

$$-\lg [\text{H}^+] + (-\lg [\text{OH}^-]) = -\lg K_{\text{H}_2\text{O}} = -\lg 10^{-14} \quad (5.34)$$

Откуда:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$



Сумма водородного и гидроксидного показателей для любого водного раствора является величиной постоянной. При температуре 25 °C она равна 14.



СЁРЕН ПЕТЕР ЛАУРИЦ

СЁРЕНСЕН

(1868-1939)

Датский биохимик. Ввел понятие водородного показателя pH.



С ростом кислотности растворов значение pH уменьшается, а с ростом основности – увеличивается.

В кислых растворах $\text{pH} < 7$, а $\text{pOH} > 7$, в нейтральных растворах – $\text{pH} = \text{pOH} = 7$; в щелочных – $\text{pH} > 7$ и $\text{pOH} < 7$.

Значение pH характеризует среду раствора не только качественно, но и количественно. Кислотность любого раствора увеличивается с уменьшением pH (и наоборот). Например, раствор с $\text{pH}=2$ более кислый, чем раствор с $\text{pH}=5$.

По значению рН растворы можно классифицировать следующим образом: сильнокислые растворы характеризуются значениями рН от 0 до 3, слабокислые – от 5 до 7, слабощелочные – от 7 до 9, сильнощелочные – от 11 до 14.

Зная концентрацию ионов водорода $[H^+]$, можно рассчитать рН раствора, и наоборот – из значения рН можно рассчитать концентрацию ионов водорода в растворе.

Расчет рН растворов сильных кислот и оснований

В разбавленных растворах сильные кислоты практически нацело диссоциированы:



Суммарная концентрация ионов водорода в растворе равна сумме концентраций этих ионов, образованных как при диссоциации кислоты, так и при диссоциации воды. Если соотношение $[H^+]_{\text{кисл.}}/[H^+]_{\text{вод.}} > 100$, то концентрацией ионов водорода, полученных при диссоциации воды, можно пренебречь. В таких случаях концентрация ионов водорода в этих растворах будет определяться только концентрацией ионов водорода, полученных при диссоциации кислоты.

**Концентрация ионов водорода будет равна нормальной концентрации кислоты:

$$[H^+] = C_N(H_nA)$$

Соответственно:

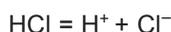
$$pH = -\lg[H^+] = -\lg C_N(H_nA) \quad (5.35)$$

Таким образом, для расчетов $[H^+]$ и рН раствора сильной кислоты необходимо знать концентрацию кислоты и способ ее диссоциации в водном растворе. Выражение 5.35 справедливо для расчета рН растворов сильных многоосновных кислот.

Для сильных одноосновных кислот $C_N = C_M$, поэтому $pH = -\lg[H^+] = -\lg C_M(HA)$

Пример 1 Рассчитайте рН раствора соляной кислоты, молярная концентрация которой равна 0,0023 моль/л.

Решение: Соляная кислота является сильной кислотой. Следовательно, в растворе она полностью диссоциирована. Допуская, что $[H^+]_{\text{HCl}} / [H^+]_{\text{вод.}} > 100$, получаем, что $[H^+]_{\text{общ.}} = [H^+]_{\text{HCl}} = C_M(\text{HCl})$



$$[H^+]_{\text{общ.}} = C_M(\text{HCl})$$

Тогда:

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg C_M(\text{HCl}) = -\lg 0,0023 = 2,64$$

Пример 2 Рассчитайте концентрацию ионов водорода в растворе, рН которого равен 3,6.

Решение: Если $pH = -\lg [H^+]$, то $[H^+] = 10^{-pH}$. Следовательно, концентрация ионов водорода в данном растворе составляет:

$$[H^+] = 10^{-3,6} = 2,51 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л)}$$

Подобно сильным кислотам, сильные основания в разбавленных растворах практически нацело диссоциированы:



Суммарная концентрация ионов OH^- в таких растворах представляет собой сумму концентраций гидроксид-ионов, полученных при диссоциации щелочи и при диссоциации воды:

$$[\text{OH}^-]_{\text{общ.}} = [\text{OH}^-]_{\text{щ.}} + [\text{OH}^-]_{\text{вод.}}$$

Если концентрация ионов OH^- , образованных при диссоциации щелочи, в 100 и более раз больше, чем при диссоциации воды, увеличением последней можно пренебречь и концентрация $[\text{OH}^-]_{\text{общ.}}$ может быть равна $[\text{OH}^-]_{\text{щ.}}$. Таким образом, в растворах щелочей:

$$[\text{OH}^-] = C_N(\text{Me}(\text{OH})_n) \quad (5.36)$$

Для сильных однокислотных оснований $C_N = C_M$, поэтому $[\text{OH}^-] = C_M(\text{MeOH})$

Пример 3 Рассчитайте pH раствора гидроксида калия, молярная концентрация которого равна 0,0014 моль/л.

Решение: *Способ 1.* Гидроксид калия является сильным основанием и в растворе он практически полностью диссоциирован. Следовательно:



а:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{C_M(\text{KOH})} = \frac{10^{-14}}{0,0014} = 7,14 \cdot 10^{-12} \text{ (моль/л)}$$

Далее рассчитываем:

$$\text{pH} = -\lg 7,14 \cdot 10^{-12} = 11,15$$

Такое значение pH характеризует щелочные растворы ($\text{pH} > 7$), которые получают-ся и при растворении гидроксида калия.

Способ 2. Зная концентрацию гидроксид-ионов $[\text{OH}^-]$, рассчитаем pOH, затем pH следующим образом:

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg 0,0014 = 2,85$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,85 = 11,15$$

Пример 4 Рассчитайте молярную концентрацию гидроксида натрия в растворе, pH которого равен 10,23.

Решение: *Способ 1.* Из значения pH рассчитываем концентрацию ионов водорода:

$$[\text{H}^+] = 10^{-10,23} = 5,89 \cdot 10^{-11} \text{ (моль/л)}$$

Теперь, пользуясь значением ионного произведения воды, рассчитаем концентрацию гидроксид-ионов:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-14}}{5,89 \cdot 10^{-11}} = 1,70 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л)}$$

Помня, что $[\text{OH}^-]_{\text{щ.}}$ намного больше, чем $[\text{OH}^-]_{\text{вод.}}$, получаем $[\text{OH}^-] = C_M(\text{NaOH})$. Соответственно концентрация гидроксида натрия равна $1,70 \cdot 10^{-4}$ (моль/л).

Способ 2. Другой способ решения задачи исходит из того, что сначала рассчитываем pOH:

$$\text{pOH} = 14 - 10,23 = 3,77, \text{ а затем}$$

$$C_M(\text{NaOH}) = [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} = 10^{-3,77} = 1,70 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л)}$$

Значение pH растворов можно определять либо с помощью расчетов, либо экспериментально. Для точного измерения используют прибор *pH-метр*.

Для качественного или полуколичественного определения реакции среды используют **кисотно-основные индикаторы**.



Кисотно-основные индикаторы представляют собой органические вещества, которые изменяют свою окраску в зависимости от величины pH.

Наиболее часто используемые индикаторы: лакмус, фенолфталеин, метилоранж. В таблице 5.3 приведены индикаторы и указана их окраска в различных средах.

Таблица 5.3. Окраска некоторых кислотно-основных индикаторов в различных средах

Индикатор	Растворитель	Содержание индикатора, %	Интервал перехода окраски, pH	Окраска индикатора в зависимости от значения pH раствора	
Метилоранж	H ₂ O	0,1	3,1 – 4,4	красная *	жёлтая
Лакмус	H ₂ O	0,1	5,0 – 8,0	красная	* синяя
Фенолфталеин	C ₂ H ₅ OH, 60%	0,1 – 1,0	8,2 – 10,0	бесцветная	* малиновая
pH раствора				0	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14

С помощью этих индикаторов можно качественно определить реакцию среды. Наряду с названными применяют и так называемые *универсальные индикаторы*, представляющие собой смесь нескольких кислотно-основных индикаторов и позволяющие определить (приблизительно) значение pH в более широком интервале.

ЛАБОРАТОРНЫЙ ОПЫТ 5



Определение реакции среды водных растворов

Повторите *Правила работы с химическими веществами (с.20)*

Реактивы и необходимая посуда: раствор любой сильной минеральной кислоты с концентрацией 2 моль/л, раствор щелочи (NaOH) с концентрацией 2 моль/л, кислотно-основные индикаторы (лакмус, фенолфталеин, метилоранж), универсальная индикаторная бумага, промывалка с дистиллированной водой, пробирки.

Реакция среды растворов может быть определена с помощью универсального индикатора или при помощи кислотно-основных индикаторов. При использовании универсального индикатора точность определения составляет ± 1 значения pH.

Ход работы: В три пронумерованные пробирки налейте по 5-7 мл дистиллированной воды. В первую добавьте около 1 мл кислоты, во вторую добавьте около 1 мл раствора щелочи. Третью оставьте для сравнения (в ней находится только вода). Аккуратно перемешайте растворы встряхиванием пробирок. Смочите универсальную лакмусовую бумагу каждым из растворов и сравните их окраску с индикаторной шкалой, нанесенной на упаковку индикаторной бумаги. Таким образом определяется реакция среды с точностью ± 1 единиц pH.

Исследуйте каждый раствор тремя индикаторами (лакмусом, фенолфталеином, метилоранжем). Для этого содержимое каждой пробирки поделите на три части и добавьте в каждую по 2-3 капли соответствующего индикатора. Что наблюдается? Запишите свои наблюдения в виде таблицы:

Индикатор \ Растворы	Наблюдаемая окраска (значение pH)		
	Кислота	Щелочь	Вода
Лакмус			
Фенолфталеин			
Метилоранж			
Универсальная индикаторная бумага			

Проанализируйте полученные результаты и сравните их с таблицей 5.3.

ПОНЯТИЕ О ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Время выполнения работы – 45 мин.

- Выберите ответ, указывающий эффект, которым сопровождается аналитическая реакция: а) выделение тепла; б) образование осадка; в) поглощение тепла; г) увеличение объема системы.
- Укажите факторы, от которых зависит появление аналитического сигнала: а) молярная масса анализируемого образца; б) способ смешивания реактивов; в) концентрация анализируемого образца; г) цвет анализируемого образца.
- Определите, в чем заключается маскировка мешающих ионов: а) обработка их сильной кислотой; б) обработка их кипяченной водой; в) перевод их в такую форму, которая не взаимодействует с аналитическим реактивом; г) окрашивание раствора индикатором.
- Определите факторы, которые влияют на растворимость химических веществ: а) природа растворителя; б) температура системы; в) объем растворителя; г) природа веществ.
- Выделите, какие из характеристик относятся к насыщенному раствору: а) является разбавленным; б) состоит из минимум двух компонентов; в) находится в газообразном состоянии; г) в нем не может раствориться даже маленькое количество растворенного вещества.
- Укажите, как называются растворы с концентрацией 0,01 моль/л: а) децимолярные; б) миллимолярные; в) сантимольярные; г) молярные?
- Определите массовую долю гидроксида натрия в растворе, полученном растворением металлического натрия массой 4,60г в растворе NaOH массой 200г и массовой долей растворенного вещества 5,82 %: а) 7,94 %; б) 9,60 %; в) 8,25 %; г) 9,18 %.
- Выберите правильный ответ, чем является раствор сахара: а) электролит; б) слабый электролит; в) неэлектролит; г) жидкая гомогенная система.
- Выберите ответ, который указывает способ диссоциации фосфорной кислоты в разбавленном растворе: а) полная; б) ступенчатая; в) частичная; г) не диссоциирует.
- Установите формулу для расчета растворимости фосфата кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$:
 а) $S = 5\sqrt{\frac{ПР}{108}}$; б) $S = 3\sqrt{\frac{ПР}{27}}$; в) $S = 6\sqrt{\frac{ПР}{4}}$; г) $S = \sqrt{\frac{ПР}{108}}$.
- Определите формулу для вычисления концентрации ионов I^- в насыщенном растворе йодида висмута BiI_3 :
 а) $[\text{I}^-] = 4\sqrt{\frac{ПР}{27}}$; б) $[\text{I}^-] = 3\sqrt{\frac{ПР}{27}}$; в) $[\text{I}^-] = 3 \cdot 4\sqrt{\frac{ПР}{27}}$; г) $[\text{I}^-] = 4 \cdot \sqrt{\frac{ПР}{108}}$.
- При добавлении 10 мл раствора оксалата натрия к 20 мл раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ с молярной концентрацией $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л образовался насыщенный раствор CaC_2O_4 . $ПР(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2,3 \cdot 10^{-9}$. Определите концентрацию раствора оксалата натрия:
 а) $1,15 \cdot 10^{-5}$ моль/л; б) $2,15 \cdot 10^{-5}$ моль/л; в) $3,15 \cdot 10^{-5}$ моль/л; г) $3,45 \cdot 10^{-5}$ моль/л.
- Укажите, что определяет двойственный характер воды:
 а) возможность ее существования в различных агрегатных состояниях;
 б) образование молекулы из атомов двух химических элементов;
 в) диссоциация молекул на ионы H^+ и OH^- ;
 г) значениями температур кристаллизации и кипения.
- Определите pH раствора, полученного прибавлением 50 мл раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией 0,015 моль/л к дистиллированной воде объемом 200 мл:
 а) 2,0; б) 3,0; в) 2,5; г) 3,5.
- Укажите среду раствора, если при прибавлении метилоранжа он окрасился в красный цвет:
 а) нейтральная; б) щелочная; в) кислая.

ПОНЯТИЕ О КАЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ

После изучения данной главы вы будете способны:

- объяснять необходимость и принципы классификации ионов на аналитические группы;
- классифицировать анионы и катионы на аналитические группы;
- выполнять реакции идентификации ионов в растворе;
- разрабатывать схему анализа ионов и анализировать смесь ионов;
- объяснять роль качественного анализа в промышленности и повседневной жизни.

Кислотно-основная классификация

6.1. катионов в качественном анализе

Задача качественного анализа была бы намного проще, если бы каждый из компонентов анализируемой смеси имел специфическую реакцию. К сожалению, компонентов смеси, обладающих специфическими реакциями очень мало. Поэтому, чтобы облегчить выполнение качественного анализа, были разработаны методы, включающие операции разделения компонентов смеси на менее многочисленные группы. Таким образом количество компонентов, имеющих мешающее влияние, стало бы меньше, что дало бы возможность выбора аналитической реакции для выявления искомого вещества. Такое деление называется классификацией ионов на *аналитические группы*, а реактивы, применяемые с целью отделения одной группы от другой, называются *групповыми реактивами*.

Классификация катионов на аналитические группы основана на химических свойствах соединений, образующихся при взаимодействии этих катионов с определенными реактивами. В зависимости от природы реактивов, используемых для классификации катионов, различают следующие методы:

- *сероводородный (с использованием сероводородной кислоты);*
- *фосфатно-аммиачный;*
- *кислотно-основной.*

Формирование аналитических групп основано на свойствах группы ионов одинаково реагировать с одним аналитическим реактивом, давая сходные аналитические сигналы. Этот реактив называется *групповым реактивом* и позволяет отделять данную группу ионов от остальных катионов анализируемого раствора. В кислотно-основном методе катионы делятся на шесть аналитических групп.

Разделение катионов на аналитические группы осуществляется в определенном порядке путем осаждения катионов аналитической группы в виде нерастворимого соединения и удаления осадка из анализируемого раствора. Как упоминалось ранее, необходимость разделения катионов на небольшие группы обусловлена мешающим влиянием некоторых катионов и преследует цель уменьшения количества мешающих катионов.



Ключевые понятия

- Аналитическая группа ионов
- Групповой реагент
- Классификация катионов и анионов на аналитические группы
- Идентификация катионов и анионов
- Реакции идентификации ионов
- Мешающее воздействие на реакции идентификации

Кислотно-основной метод имеет и некоторые недостатки. К примеру, хлорид свинца, сульфат кальция, гидроксид меди и некоторые другие соединения обладают относительно высокой растворимостью, и связывание образующих их катионов в осадок будет не полным. Поэтому, в некоторых случаях, к водному раствору добавляют этиловый спирт для уменьшения растворимости этих веществ.

Таблица 6.1. Кислотно-основная классификация катионов на аналитические группы

Аналитическая группа	I	II	III	IV	V	VI
Катионы, входящие в состав группы	Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}	Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}	Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+}	Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Bi^{3+} , Mg^{2+}	Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+}	K^+ , Na^+ , NH_4^+
Групповой реактив	HCl (2 М)	H_2SO_4 (1 М)	NaOH (6 М), избыток	NaOH (6 М), избыток	NH_4OH (конц.), избыток	нет
Визуальный эффект	Осадки белые, кристаллические и творожистые	Осадки белые, кристаллические	Растворимые гидроксо-комплексы	Аморфные осадки	Растворимые комплексные соединения	–

P.S. Жирным шрифтом выделены ионы, предусмотренные kurikulumом

Разделение катионов на аналитические группы и их последующее определение требует четких, пошаговых действий. Для большинства анализов это:

- добавление группового реактива к анализируемому раствору;
- осаждение и отделение осадка с помощью центрифуги;
- проверка полноты отделения;
- промывание осадка;
- растворение осадка и перевод его в форму, удобную для анализа;
- анализ отделенной аналитической группы.

По схеме анализа раствор смеси катионов может быть разделен на аналитические группы в виде осадков или растворимых веществ. При этом нужно определить состав осадков. Отделение аналитических групп выполняется поэтапно.

1) *Отделение и определение катионов первой группы.* К анализируемому раствору, содержащему катионы свинца, добавляют раствор соляной кислоты. Выпадает белый осадок. Так как растворимость хлорида свинца в воде больше, чем 10^{-6} моль/л, то для более полного осаждения ионов Pb^{2+} к раствору добавляют равный объем этилового спирта (PbCl_2 менее растворим в смешанном водно-спиртовом растворе). Раствор с осадком центрифугируют и проверяют полноту осаждения ионов свинца. Для этого к раствору над осадком добавляют несколько капель группового реактива. Если осадок не выпадает или раствор не мутнеет, то осаждение хлорида свинца считают полным. После этого раствор снова центрифугируют и отделяют осадок от раствора. Осадок промывают 2-3 раза несколькими миллилитрами холодной дистиллированной воды для удаления мешающих ионов, затем его обрабатывают кипятком. Хлорид свинца в

горячей воде растворяется. В растворе после охлаждения проводят реакции идентификации ионов свинца.

2) *Отделение и определение катионов второй группы.* В центрифугат (раствор после центрифугирования), полученный после отделения катионов первой группы, добавляют серную кислоту.

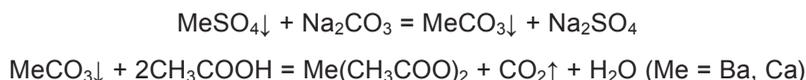
В присутствии катионов бария и кальция выпадает белый осадок (сульфат кальция в смешанном водно-спиртовом растворе менее растворим):

Примечание

При отделении группы ионов от смеси всегда надо проверять полноту осаждения или комплексобразования.

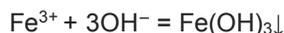


После осаждения, центрифугирования и полного отделения осадка от раствора его промывают холодной дистиллированной водой. Сульфат бария нерастворим в кислотах и щелочах, а сульфат кальция растворяется в растворе сульфата аммония с образованием гидросульфата кальция и частично в азотной кислоте. Для перевода осадка сульфатов в осадок карбонатов его несколько раз обрабатывают полторакратным избытком (5-7 мл) насыщенного раствора карбоната натрия при кипячении, отделяя каждый раз раствор от осадка. Образовавшиеся карбонаты растворяют в уксусной кислоте:



В полученном растворе идентифицируют ионы бария и кальция.

3) *Отделение и определение катионов четвертой группы.* В центрифугат, полученный после отделения катионов второй группы, добавляют гидроксид натрия (6 моль/л) (часть его расходуется на нейтрализацию кислот в растворе). Катионы III и VI группы останутся в растворе, а катионы IV и V выпадут в осадок в виде нерастворимых гидроксидов. При анализе смеси катионов, содержащей вышеуказанные катионы, ионы Fe^{3+} осаждаются в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$, обладающего малой растворимостью:



После проверки полноты осаждения катионов Fe^{3+} раствор центрифугируют, отделяют осадок от раствора и промывают несколькими порциями дистиллированной воды, а затем полученный осадок растворяют в соляной кислоте (2 моль/л). В полученном растворе идентифицируют наличие ионов Fe^{3+} .

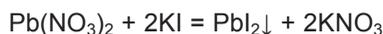
4) *Катионы NH_4^+ определяют в фильтрате, полученном после отделения гидроксида железа (III), или в отдельной порции исходного раствора.*

6.2. Реакции идентификации катионов

Реакции идентификации иона свинца Pb^{2+} Ион Pb^{2+} входит в состав I аналитической группы.

Групповым реактивом на катионы I аналитической группы является раствор HCl с концентрацией 2 моль/л.

1. Йодид калия или любой растворимый йодид реагирует с ионами свинца с образованием желтого осадка йодида свинца:



Йодид свинца растворяется в избытке реактива и в горячей воде, однако при охлаждении под струей холодной воды вновь выпадает в виде золотистых кристаллов. Эта реакция – одна из самых красивых реакций в аналитической химии.

Реакции мешает присутствие ионов Ag^+ , Hg_2^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} .

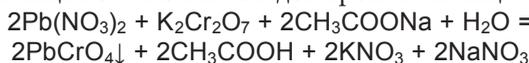


Выполнение реакции. К нескольким каплям раствора нитрата или ацетата свинца (II) добавить 1-2 капли раствора йодида калия. Наблюдается выпадение желтого осадка. К осадку с раствором добавить 2-3 мл воды и нагреть пробирку на водяной бане. Осадок растворяется. При охлаждении пробирки под струей холодной воды осадок вновь выпадает в виде золотистых кристаллов.

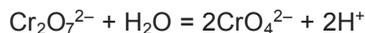
Примечание

Любой осадок, отделенный от раствора, следует промывать дистиллированной водой для удаления частиц, адсорбированных поверхностью осадка.

2. Бихромат калия образует с ионами свинца Pb^{2+} желтый осадок хромата свинца:



Реакция проводится в присутствии ацетата натрия, препятствующего образованию сильной кислоты, присутствие которой ведет к растворению выпавшего осадка хромата свинца:



**Хромат свинца растворим в концентрированных растворах щелочей и в концентрированной азотной кислоте:



Эта реакция позволяет отделять хромат свинца от хромата бария, который не растворим в щелочах.

Реакции идентификации иона Ba^{2+}

Ион Ba^{2+} входит в состав II аналитической группы.

Групповым реактивом на катионы II аналитической группы является раствор H_2SO_4 с молярной концентрацией 1 моль/л.

1. Бихромат калия с ионами бария образует желтый кристаллический осадок хромата бария, растворимый в сильных кислотах и не растворимый в уксусной кислоте:

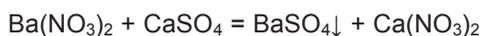


Реакция мешает присутствие ионов Pb^{2+} .

Примечание

Буферные растворы поддерживают постоянное значение концентрации ионов водорода, взаимодействуя с сильной кислотой или с сильным основанием.

2. Гипсовая вода образует с ионами бария белый осадок сульфата бария, не растворимый в сильных кислотах и щелочах:



Реакция мешает присутствие ионов Sr^{2+} , Pb^{2+} .

Для снижения влияния мешающих ионов Sr^{2+} и Pb^{2+} реакцию проводят в среде концентрированной азотной кислоты.

3. Соли бария окрашивают пламя в желто-зеленый цвет. Это свойство ионов бария лежит в основе производства пиротехники (фейерверки, огненные шоу и пр.).



Выполнение реакции. К 2-3 каплям нейтрального раствора соли Pb^{2+} добавить 3-4 капли уксусной кислоты и раствора ацетата натрия (2 моль/л) (буферный раствор) и 2-3 капли раствора бихромата калия $K_2Cr_2O_7$. Выпадает желтый осадок. После отделения осадка от раствора обработайте его 2-3 каплями раствора щелочи $NaOH$ (2 моль/л). Осадок полностью растворяется.



Выполните!

Проверьте растворимость полученного хромата свинца в разбавленных азотной и соляной кислотах.



Выполнение реакции. К 2-3 мл нейтрального раствора, содержащего ионы Ba^{2+} , добавить 5-7 капель ацетатного буферного раствора ($CH_3COOH + CH_3COONa$) и раствор бихромата калия $K_2Cr_2O_7$. Наблюдается образование желтого осадка хромата бария. Ионы кальция Ca^{2+} не образуют осадка, потому что хромат кальция растворим в уксусной кислоте. *Буферный раствор добавляют для перевода сильной кислоты, образующейся в результате реакции, в слабую уксусную кислоту.*



Выполнение реакции. К 5-7 каплям раствора соли бария Ba^{2+} добавить гипсовую воду (насыщенный раствор сульфата кальция $CaSO_4$). Образуется белый осадок. Проверьте его растворимость в азотной кислоте HNO_3 и растворе щелочи $NaOH$.



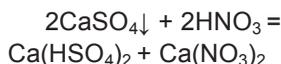
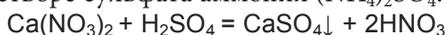
Выполнение реакции. Кольцо, изготовленное из платиновой или нихромовой проволоки, прокалите в пламени спиртовки (или горелки), внесите его в раствор соляной кислоты

Выполните!

Пронаблюдайте и зарисуйте в тетрадь, как пламя спиртовки (горелки) окрашивается в присутствии солей бария.

Реакции идентификации иона Ca^{2+} Ион Ca^{2+} входит в состав II аналитической группы

1. Серная кислота и растворимые сульфаты (ион SO_4^{2-}) осаждают ионы кальция, образуя кристаллический осадок белого цвета, растворимой в сильных кислотах и концентрированном растворе сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:



Реакции мешает присутствие ионов Ba^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} . Рекомендуется выполнение реакции микрокристаллоскопическим методом.

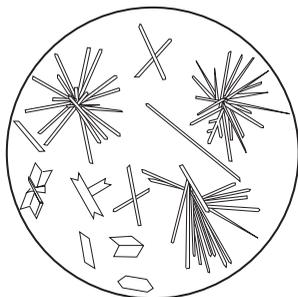
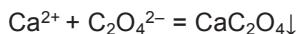


Рис. 6.1. Кристаллы $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

2. Оксалат аммония или калия в нейтральных или слабощелочных растворах образует с ионами кальция белый кристаллический осадок, растворимый в сильных кислотах и не растворимый в уксусной кислоте:



Реакции мешает присутствие ионов Ba^{2+} , Pb^{2+} .

Реакции идентификации иона Fe^{3+} Ион Fe^{3+} входит в состав IV аналитической группы

Групповым реактивом на катионы IV аналитической группы является избыток раствора щелочи NaOH (6 моль/л).

*1. Гексацианоферат (II) калия образует с ионами Fe^{3+} осадок синего цвета («Берлинская лазурь»). Реакцию следует проводить в кислой среде ($\text{pH} = 2-3$). В сильноокислых растворах

(2 моль/л) и продолжайте прокалывать до тех пор, пока пламя не обесцветится. Затем поместите кольцо в раствор соли бария и снова внесите его в пламя. Наблюдается желто-зеленое окрашивание.



Выполнение реакции. К раствору, содержащему ионы Ca^{2+} , добавить несколько капель серной кислоты H_2SO_4 (1 моль/л). Образуется белый осадок.

Микрокристаллоскопическая реакция. На предметном стеклышке к нескольким каплям соли кальция добавить одну каплю разбавленного раствора серной кислоты (1 моль/л) и слегка упарить до появления каемки по краям капли. Образовавшиеся кристаллы в форме иголок рассмотреть под микроскопом (рис. 6.1). Микрокристаллоскопическая реакция позволяет идентифицировать ионы Ca^{2+} в присутствии ионов Ba^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} .

Выполните!

Зарисуйте в тетрадь наблюдаемые под микроскопом кристаллы гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



Выполнение реакции: К нейтральному раствору, содержащему ионы кальция Ca^{2+} , добавить 5-7 капель раствора оксалата аммония или калия. Наблюдается образование белого кристаллического осадка.

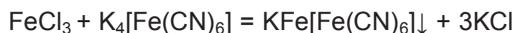
Выполните!

Проверьте растворимость осадка CaC_2O_4 в азотной или соляной кислоте с концентрацией 2 моль/л.



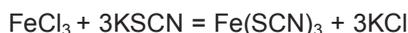
Выполнение реакции. К 2-3 каплям раствора, содержащего ионы Fe^{3+} , добавить раствор соляной кислоты до $\text{pH} = 2-3$ и 2-3 капли раствора

и в избытке реактива осадок растворяется, а в щелочах разлагается, образуя гидроксид железа (III). В присутствии оксалат-ионов осадок не образуется:



Реакции мешает присутствие окислителей и восстановителей.

2. Роданид (тиоцианат) аммония (калия), дающий при диссоциации роданид-ионы SCN^- , образует с ионами железа (III) в слабых растворах комплексное соединение красного цвета (интенсивность окраски зависит от концентрации роданид-ионов SCN^- и ионов железа Fe^{3+}):



Реакции мешает присутствие ионов F^- , PO_4^{3-} и соли щавелевой, винной, лимонной кислот, которые образуют с ионами железа (III) соединения более прочные, чем роданид железа, или восстанавливают Fe^{3+} до Fe^{2+} .

Реакции идентификации иона NH_4^+

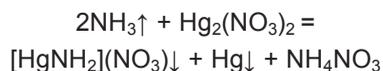
Шестая аналитическая группа не имеет группового реактива.

1. При нагревании растворов солей аммония со щелочью выделяется газ с резким, специфическим запахом:



Выделение аммиака можно обнаружить по характерному запаху или по изменению окраски влажной индикаторной бумажки, поднесенной к отверстию пробирки. Выделившийся аммиак взаимодействует с водой индикаторной бумаги, образуя гидроксид аммония, который и изменяет окраску индикатора.

**Также аммиак можно идентифицировать с помощью почернения фильтровальной бумаги, смоченной раствором нитрата ртути (I) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, который чернеет при взаимодействии с выделяющимся аммиаком:



гексацианоферата (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Образуется осадок ярко-синего цвета.

Выполните!

**Объясните, почему гексацианоферат (II) калия не образует с ионами Fe^{3+} осадок $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в присутствии оксалат-ионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.



Выполнение реакции. К нескольким каплям раствора, содержащего ионы железа Fe^{3+} , добавить несколько капель раствора роданида калия KSCN или аммония NH_4SCN . Раствор приобретает кроваво-красную окраску.

Ион NH_4^+ входит в состав VI аналитической группы

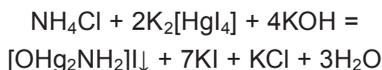


Выполнение реакции. К нескольким каплям раствора соли аммония NH_4^+ добавить раствор щелочи (гидроксида калия или натрия), нагреть пробирку на водяной бане. Осторожно понюхать! К отверстию пробирки поднести влажную индикаторную бумажку или бумажку, смоченную раствором нитрата ртути (I) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Посинение универсальной индикаторной бумаги и почернение бумаги, смоченной раствором нитрата ртути (I) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, свидетельствует о присутствии ионов аммония в анализируемом растворе.

Выполните!

Определите, какая из двух реакций обнаружения аммиака является наиболее чувствительной.

**2. Тетрайодомеркурат (II) калия в щелочной среде (реактив Несслера) образует с катионом аммония NH_4^+ бурый аморфный осадок (при незначительных концентрациях ионов NH_4^+ осадок не образуется, раствор лишь окрашивается в оранжевый цвет):



Реакции мешает присутствие ионов тяжелых металлов.



Выполнение реакции. К нескольким каплям раствора соли аммония добавить несколько капель реактива Несслера. Наблюдается выпадение бурого аморфного осадка.

Примечание

Реактив Несслера представляет собой раствор $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ и KOH .

ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА 4



Реакции идентификации катионов Pb^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{3+} , NH_4^+

Повторите *Правила работы с химическими веществами* (с. 20)

Реактивы и необходимая посуда: штатив, пробирки обычные и центрифужные, пипетка, держатель, нихромовое или платиновое кольцо, промывалка с дистиллированной водой, универсальный индикатор, водяная баня; микроскоп для изучения структуры осадков, центрифуга для пробирок, спиртовка или газовая горелка; растворы реактивов с концентрацией 0,5 моль/л, растворы кислот и щелочей, концентрации которых соответствуют условиям проведения реакций идентификации катионов.

Ход работы: Реакции идентификации выполните согласно описаниям, приведенным выше, в цилиндрических пробирках. Реакции, протекающие с выделением газов, проводите только в вытяжном шкафу! Отработанные реактивы не сливайте в раковину, а собирайте их в специально предназначенный для этого сосуд, в котором после выполнения работы их необходимо нейтрализовать! Результаты эксперимента занесите в таблицу, проанализируйте и сделайте выводы.

Реакции идентификации катионов, условия их проведения и аналитический сигнал

№	Исследуемый катион	Добавляемый реагент	Аналитический сигнал	Уравнение реакции	Условия протекания реакций	Свойства продукта реакции	Наблюдения
1	Pb^{2+}	KI , 0,5 М	Мелкокристаллический осадок желтого цвета	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{I}^- = \text{PbI}_2\downarrow$	Нейтральная среда, на холоде	Растворим при нагревании, а также в CH_3COOH , HNO_3	При охлаждении насыщенных растворов образует золотистые чешуйки
2	Pb^{2+}	H_2SO_4 , 1 М	Белый кристаллический осадок	$\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{PbSO}_4\downarrow$	Нейтральная среда	Растворим в концентрированных щелочах и $\text{CH}_3\text{COONH}_4$	–
3							

Проанализируйте результаты практической работы и на их основании проведите анализ смеси катионов.

Классификация анионов на аналитические группы.

6.3. Групповые реактивы

Классификация анионов, наиболее часто используемая в качественном анализе, основывается на растворимости соответствующих солей бария и серебра. Согласно этой классификации анионы делятся на три аналитические группы по способности их бариевых и серебряных соединений растворяться в воде и азотной кислоте.

I аналитическая группа, включающая анионы SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SO_3^{2-} , SiO_3^{2-} и др., образует с ионами бария Ba^{2+} в нейтральной или слабощелочной среде малорастворимые соли (BaSO_4 нерастворим в сильнокислой среде).

Групповым реактивом на анионы I группы является хлорид бария (2 моль/л) в нейтральной или слабощелочной среде.

Анионы II группы (Cl^- , I^- , S^{2-} , Br^- и др.) образуют с ионами Ag^+ соли, которые, в отличие от серебряных солей анионов I группы, малорастворимы в разбавленной азотной кислоте. Соли анионов III группы с ионами Ag^+ растворимы в воде. Растворы солей анионов II группы не окрашены.

Групповым реактивом на анионы II группы является раствор нитрата серебра (2 моль/л) в разбавленной азотнокислой среде.

Анионы III группы (NO_3^- , CH_3COO^- , NO_2^-) не имеют группового реактива.

Другой метод классификации анионов основан на их окислительно-восстановительных свойствах. По этому признаку их можно разделить на три группы:

Анионы восстановители: S^{2-} , SO_3^{2-} , I^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и другие.

Групповым реактивом является раствор перманганата калия (0,005 моль/л) в сернокислой среде (1 моль/л), который обесцвечивается при взаимодействии с восстановителями.

Анионы окислители: MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, NO_3^- , CrO_4^{2-} и другие.

В сернокислой среде (2 моль/л) анионы окислители взаимодействуют с раствором йодида калия, в результате чего выделяется йод, окрашивающий раствор в желтый цвет. Если в раствор добавить 2 мл бензола или хлороформа и аккуратно встряхнуть, то при расслаивании раствора образуется розово-фиолетовая органическая фаза.

Безразличные ионы: SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} , CH_3COO^- и другие.

Безразличные ионы не реагируют ни с окислителями, ни с восстановителями.

В отличие от катионов, большинство анионов можно определять в присутствии других, поэтому анализ смеси анионов не требует их разделения на группы.

ЛАБОРАТОРНЫЙ ОПЫТ 6



Реакции идентификации анионов

Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-}

Повторите *Правила работы с химическими веществами* (с. 20)

Реактивы и необходимая посуда: смотри *Практическую работу 4* (с. 153).

Ход работы: Выполните реакции идентификации анионов SO_4^{2-} , Cl^- и CO_3^{2-} , перенесите в тетрадь и заполните приведенную таблицу. Проанализируйте полученные результаты.

Реакции идентификации анионов, условия их выполнения и аналитический сигнал

№	Исследуемый анион	Добавляемый реагент	Аналитический сигнал	Уравнение реакции	Условия протекания реакций	Свойства продукта реакции	Наблюдения
1	SO_4^{2-}	BaCl_2 , 0,5 М	Белый кристаллический осадок	$\text{SO}_4^{2-} + \text{Ba}^{2+} = \text{BaSO}_4\downarrow$	Азотнокислая среда HNO_3	Нерастворим в кислотах и щелочах	Мелкие кубические кристаллы

Реакции идентификации аниона SO_4^{2-}

Ионы SO_4^{2-} относятся к I аналитической группе анионов

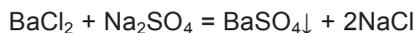
Ион SO_4^{2-} представляет собой кислотный остаток серной кислоты H_2SO_4 , которая является сильной кислотой (по силе она уступает только хлорной, азотной и некоторым галогеноводородным кислотам). Сульфаты бария, кальция, свинца являются солями, мало растворимыми в воде. BaSO_4 не растворим ни в воде, ни в азотной кислоте, ни в щелочах.

1. Идентификацию ионов SO_4^{2-} в виде сульфата бария нельзя спутать ни с одной другой реакцией, т. к. ее выполнение протекает в сильно концентрированных растворах азотной кислоты. В противном случае реакции будет мешать присутствие ионов SO_3^{2-} и S^{2-} , а при подкислении раствора азотной кислотой эти ионы выделяют газы и образуют серу – осадок



Выполнение реакции. Около 1 мл анализируемого раствора обрабатывают равным объемом концентрированной соляной кислоты HCl и нагревают смесь на водяной бане до кипения. Если образуется осадок, то после охлаждения его центрифугируют и в прозрачный центрифугат добавляют

бледно-желтого цвета, нерастворимый в кислоте, который можно спутать с осадком сульфата бария:



2. Реакцию можно проводить микрокристаллоскопически.

Растворимые соли кальция образуют с сульфат-ионами SO_4^{2-} белый кристаллический осадок гипса в виде иголок (рис. 6.1).



Выполните!

Рассмотрите в микроскоп форму полученных кристаллов гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

несколько капель хлорида или нитрата бария. Образование белого кристаллического осадка доказывает наличие сульфат-ионов в анализируемой пробе.



Выполните!

Проверьте осадок BaSO_4 на растворимость в кислотах и щелочах.



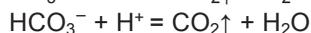
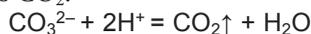
Выполнение реакции. На предметное стеклышко поместите каплю раствора нитрата кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и обработайте раствором, содержащим сульфат-ионы SO_4^{2-} . Полученный раствор на предметном стеклышке подсушите на водяной бане до образования кристаллов на каемке пятна. Рассмотрите полученные кристаллы в микроскоп.

Реакции идентификации анионов CO_3^{2-} (HCO_3^-)

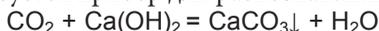
Ионы CO_3^{2-} (HCO_3^-) входят в состав II аналитической группы

Угольная кислота H_2CO_3 является слабой кислотой, не устойчивой в растворах. Карбонат-ионы CO_3^{2-} могут быть устойчивыми только в щелочных растворах, в которых образуются соответствующие соли. Карбонаты калия, натрия, аммония растворимы в воде, а катионы других металлов образуют с ионами CO_3^{2-} малорастворимые средние и основные соли (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} из растворов карбонатов выпадают в осадок в виде оснований). Растворы карбонатов натрия и калия имеют щелочную среду вследствие гидролиза.

1. Кислоты, в том числе и уксусная, вытесняют из карбонатов и гидрокарбонатов углекислый газ CO_2 :

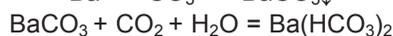
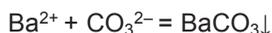


При пропускании углекислого газа через известковую воду происходит ее помутнение (используется прибор для распознавания газов):



Реакции мешает присутствие ионов SO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, которые можно устранить, переведя их в сульфат-ион SO_4^{2-} с помощью окислителей.

2. Хлорид бария образует с карбонат-ионами CO_3^{2-} в нейтральной и слабощелочной среде белый осадок, растворимый в минеральных кислотах, уксусной кислоте и при пропускании избытка оксида углерода (IV) через раствор с осадком:

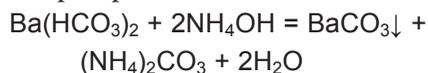


Выполнение реакции. К 2-3 мл раствора, содержащего карбонат-ионы CO_3^{2-} , в прибор для получения газов добавить 4-5 капель соляной кислоты (2 моль/л). Конец газоотводной трубки поместить в насыщенный прозрачный раствор гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Наблюдается помутнение раствора.



Выполнение реакции: Несколько капель раствора карбоната или гидрокарбоната обработать 3-4 каплями раствора гидроксида аммония NH_4OH , добавить 6-8 капель раствора хлорида бария BaCl_2 . Образование белого осадка свидетельствует о присутствии

Гидроксид аммония добавляют для идентификации гидрокарбонат-ионов:

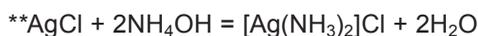


карбонат-ионов CO_3^{2-} и/или гидрокарбонат-ионов HCO_3^- в анализируемом растворе.

Реакции идентификации аниона Cl^- Ионы Cl^- входят в состав II аналитической группы анионов

Ион Cl^- является кислотным остатком соляной кислоты, которая представляет собой водный раствор хлороводорода и относится к сильным кислотам. Концентрированный раствор соляной кислоты «дымит» на воздухе, вследствие выделения из него хлороводорода. Соли соляной кислоты – хлориды – растворимы в воде, за исключением AgCl , CuCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2 .

Нитрат серебра образует с хлорид-ионами Cl^- белый творожистый осадок AgCl , не растворимый в кислотах, но растворимый в растворах гидроксида аммония NH_4OH и карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$:



При подкислении раствора $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ азотной кислотой вновь выпадает белый творожистый осадок AgCl :



Выполнение реакции. К нескольким каплям анализируемого раствора добавляют 3-4 капли раствора нитрата серебра. Полученный осадок отделяют от раствора и промывают его небольшим количеством дистиллированной воды (2-3 мл), затем добавляют 5-6 капель раствора карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (10%). Полученную смесь тщательно перемешивают.

После отделения осадка (центрифугированием) добавляют 2 капли фенолфталеина и азотной кислоты (2 моль/л) до исчезновения розового окрашивания. Наблюдается помутнение раствора вследствие образования осадка хлорида серебра.

ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА 5



Идентификация ионов в смеси

Повторите *Правила работы с химическими веществами* (с. 20)

Качественный анализ смеси можно выполнить двумя способами: **дробным** анализом и **систематическим** анализом. Суть дробного анализа состоит в том, что идентификация компонентов смеси проводится специфическими качественными реакциями в отдельных пробах. Специфические реакции можно выполнять в любой последовательности, потому что они позволяют идентифицировать ионы в присутствии остальных. Количество специфических реакций ограничено, поэтому в большинстве случаев, компоненты пробы определяют систематическим анализом. Систематический анализ предполагает выполнение всех операций, связанных с определением и разделением ионов, в определенной последовательности.

Анализ смеси катионов проводят в несколько этапов: предварительные наблюдения; предварительные испытания; систематический анализ, который в свою очередь предполагает разделение ионов на группы с последующей их идентификацией. На этапе предварительных наблюдений проводят органолептическое исследование (рН, цвет, запах, консистенция раствора и др.). Например, если среда щелочная и раствор не содержит осадка, то маловероятно, что в нем присутствуют ионы, гидроксиды которых малорастворимы в воде и гидроксиде аммония.

Предварительные испытания заключаются в выполнении специфических реакций, с помощью которых можно идентифицировать отдельные ионы.

Систематический анализ проводят согласно определенной схеме, при выполнении которой с помощью групповых реактивов смесь делят на аналитические группы, затем в пределах каждой группы открывают ионы, предварительно обнаружив и удалив мешающие ионы. Результаты всех операций заносят в таблицу и, проанализировав их, делают вывод о составе смеси.

Реактивы, химическая посуда и необходимые материалы: растворы кислот, щелочей и аналитических реактивов, используемых в анализе; комплект обычных и центрифужных пробирок, пипетки, стек-

лянная палочка, спиртовка или газовая горелка, промывалка, дистиллированная вода, раствор фенолфталеина, универсальная индикаторная бумага, центрифуга, микроскоп.

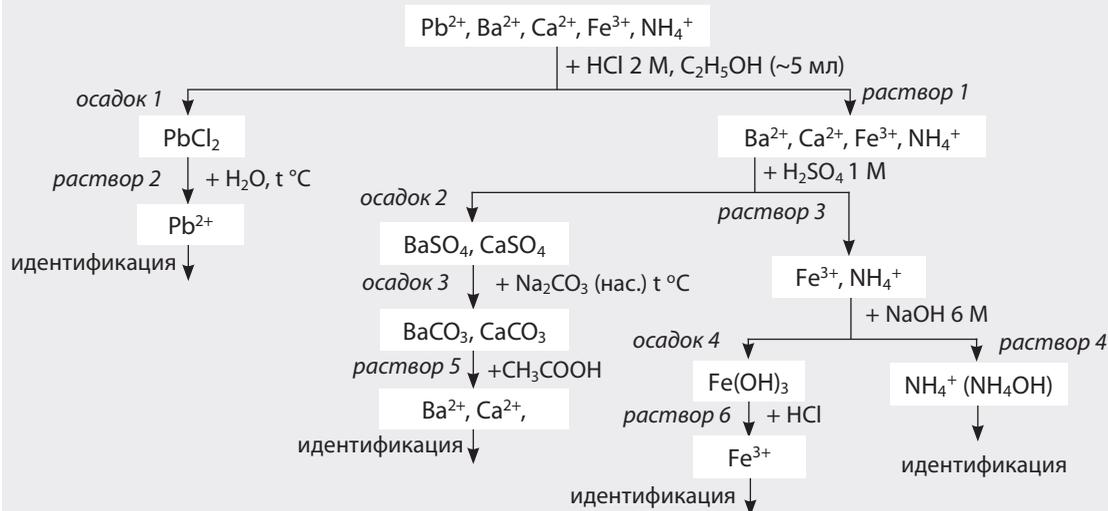
Ход работы: Анализируемую пробу (раствор) после предварительных наблюдений и исследований (могут быть определены ионы NH_4^+ , Ba^{2+} , Fe^{3+}) разделите на три части. Одну часть используйте для выполнения операций по приведенной схеме, две другие сохраните для контроля (можно будет составить альтернативную схему анализа).

Результаты анализа смеси катионов

№	Выполняемая операция	Добавляемый реактив	Наблюдаемый аналитический сигнал	Уравнение реакции	Выводы
1	Определение реакции среды	Универсальная индикаторная бумага	Окрашивание в малиновый цвет	—	Могут присутствовать все предполагаемые ионы
2	Идентификация иона аммония NH_4^+	Избыток NaOH , $t^\circ\text{C}$	Окрашивание влажной универсальной индикаторной бумаги	$\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	Ион NH_4^+ присутствует

На основании выводов, сделанных после каждой операции, формируется единый вывод относительно содержания компонентов в анализируемой смеси.

Схема систематического хода анализа смеси катионов



Примечание: проверяйте полноту осаждения при отделении каждой группы катионов.

ОЦЕНИВАНИЕ

1. Аргументируйте необходимость деления катионов на аналитические группы в качественном анализе.
2. Разъясните различия в понятиях «групповой реактив» и «специфический реактив».
3. Распределите катионы Ca^{2+} , Fe^{3+} и NH_4^+ по аналитическим группам. Укажите групповые реактивы и продукты их взаимодействия с предложенными катионами.
4. Предложите способ разделения сульфатов Pb^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} в смеси. Напишите уравнения соответствующих реакций.
5. Опишите операции, с помощью которых можно идентифицировать ион Cl^- . Напишите уравнения соответствующих реакций и укажите их аналитический сигнал.
6. Объясните принципы классификации катионов на аналитические группы.
7. С помощью какой реакции можно идентифицировать ион Ca^{2+} в присутствии ионов Pb^{2+} и Ba^{2+} ?
8. Назовите реактив, с помощью которого можно идентифицировать катион NH_4^+ в присутствии других катионов.
9. Объясните, почему групповым реактивом на I группу анионов является раствор BaCl_2 в нейтральной или слабощелочной среде, а на II группу анионов – нитрат серебра в азотнокислой среде (2М).

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ. ТИТРИМЕТРИЯ (ВОЛЮМЕТРИЯ)

После изучения данной главы вы будете способны:

- классифицировать методы количественного анализа по их сущности;
- оперировать основными понятиями титриметрического метода;
- классифицировать методы титриметрического анализа в зависимости от типа реакции;
- аргументировать требования к реакциям, применяемым в титриметрическом анализе;
- давать определение понятиям *стандартный раствор*, *первичный стандарт* и *вторичный стандарт*;
- использовать посуду и оборудование по назначению при выполнении кислотно-основного титриметрического анализа;
- **применять на основании результатов эксперимента понятия *эквивалент* и *закон эквивалентов*;
- выполнять расчеты на основании результатов кислотно-основного титрования;
- характеризовать области применения кислотно-основного титрования;
- оценивать роль аналитической химии в контроле качества промышленных и сельскохозяйственных товаров, охраны окружающей среды и здоровья .

7.1. Титриметрические методы анализа. Общие сведения



Ключевые понятия

- Методы количественного анализа
- Кислотно-основное титрование
- Градуированная посуда
- Операции титрования
- Аликвотная часть
- Конец титрования
- Стандартный раствор
- Кислотно-основные индикаторы

Целью количественного анализа является выявление количественных соотношений элементов или групп элементов в веществе или веществ в смеси. На основе результатов количественного анализа определяют соотношение масс компонентов в анализируемой смеси, количество вещества в растворе или смеси, молекулярный состав исследуемого вещества и пр.

Количественный анализ играет огромную роль не только в химии, но и в других областях жизни общества. Развитие медицины, микробиологии, пищевой промышленности, фармакологии, агрохимии, геологии, металлургии и других отраслей неразрывно связано с аналитической химией, в частности с количественным анализом.

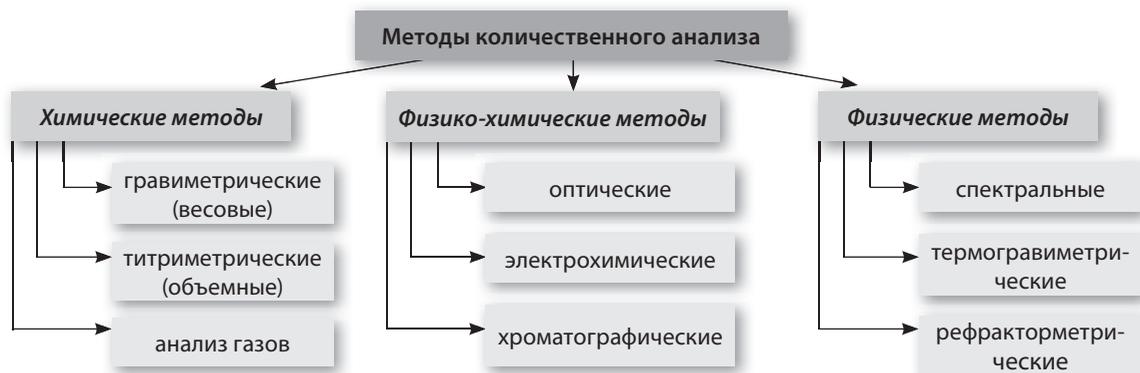
Методы количественного анализа обычно делят на три группы: *химические методы*, *физико-химические* и *физические методы анализа*. Последние два еще называют *инструментальными методами*. Химические методы анализа включают *гравиметрический* (весовой), *титриметрический* (объемный) и *анализ газов*. Сущность *гравиметрии* состоит в осаждении определяемого иона в виде малорастворимого соединения или выделение его в виде газа и определение их массы. *Титриметрия* основана на измерении объемов растворов реагирующих веществ, способ взаимодействия и концентрация одного из которых известны.

Производство качественных продуктов и современные технологии во всех областях человеческой деятельности требуют организации строгого аналитического контроля, характеризующегося высокой точностью результатов и быстротой их получения.

Своевременное знание параметров состава продукта, пусть даже с не очень высокой точностью, позволяет оперативно вносить изменения в технологический процесс производства с целью соответствия

Выполните!

Приведите примеры количественного анализа в различных областях жизнедеятельности человека.



качества продукции параметрам, установленным нормативными документами. В пищевой промышленности, металлургии, фармацевтической, химической и др. при выполнении химического анализа имеет первостепенное значение длительность его выполнения (непродолжительность, экспрессность), что является одним из требований, предъявляемых к методам количественного анализа. Зачастую даже наиболее точные результаты количественного анализа бесполезны, если они не предоставлены вовремя.

Титриметрия основана на измерении объемов реагирующих растворов, концентрация одного из которых известна. Как правило, к точно измеренному объему анализируемого раствора (аликвотному объему) добавляют небольшими порциями раствор аналитического реактива до полного израсходования определяемого компонента. Эта операция называется *титрованием*. Момент, когда к раствору определяемого компонента добавлено эквивалентное количество аналитического реактива (титранта), называется *точкой эквивалентности*.

Требования, предъявляемые к реакциям, используемым в титриметрическом анализе

Реакции, применяемые в титриметрическом анализе, должны отвечать следующим требованиям:

- взаимодействие веществ должно протекать в строго стехиометрических соотношениях (молярное соотношение реагентов);
- реакция должна быть практически необратима;
- не допускается протекание побочных или параллельных реакций с участием добавленного реагента или титруемого вещества;
- реакция должна протекать с достаточно большой скоростью;
- должна быть возможность определения точки эквивалентности или момента завершения реакции.

Особенность титриметрического метода анализа заключается в том, что при титровании не добавляется избыток реактива. Его количество должно строго отвечать уравнению химической реакции и быть химически эквивалентно количеству определяемого компонента. Вычисления результатов титриметрического анализа осуществляются на основе законов – эквивалентов и действующих масс, согласно которым в точке эквивалентности, количества реагентов (выраженных в моль-эквивалентах) равны.

Необратимость реакций продиктована невозможностью добавления избытка аналитического реактива для смещения равновесия в сторону продуктов реакции. Добавленный реактив в процессе титрования должен расходоваться только на взаимодействие с определяемым компонентом, поэтому не допускается протекание побочных и параллельных реакций, которые делают невозможными вычисления результатов анализа.

Вполне понятно, что реакции, применяемые в титриметрическом анализе, должны протекать с достаточно высокой скоростью, так как в противном случае становится невозможным точное определение точки эквивалентности. Момент титрования, в который анализируемый компонент полностью расходуется на взаимодействие с добавленным реактивом, должен сопровождаться видимым эффектом (*аналитический сигнал*). Применение реакций, протекающих медленно, затрудняет или делает невозможным установление точки эквивалентности.

Для выполнения титриметрического анализа необходимы:

- раствор аналитического реактива точно известной концентрации, называемый *титрантом*, или *стандартным раствором*, который взаимодействует с определяемым компонентом;
- мерная химическая посуда для точного измерения объемов растворов титранта и определяемого компонента. В титриметрическом анализе объемы растворов измеряют *пипетками, бюретками и мерными колбами*;
- установка для титрования. Как правило, в бюретке находится раствор титранта, а в конической колбе для титрования – точно измеренный объем анализируемого раствора;
- возможность точной фиксации точки эквивалентности.



В титриметрическом анализе молярная концентрация эквивалента стандартных растворов выражается с точностью до десятичных тысяч моль/л (четыре знака после запятой), а титр его – четырьмя значащими цифрами.



Рис 7.1. Мерные колбы

Вся химическая посуда, используемая в титриметрии, тщательно вымывается и ополаскивается дистиллированной водой.

7.1.1. Измерение объемов в титриметрическом методе анализа и возможные ошибки

В титриметрических методах анализа, наряду с операциями взвешивания и титрования, измерение объемов является самой важной операцией (поэтому эта группа методов и называется *волюметрией* – «volum» – объем). Измерение объемов растворов в титриметрии производят для определения концентрации анализируемого объекта по результатам эксперимента. Единицей измерения объема в титриметрии является $дм^3$ или *литр (л)*. Данная единица измерения определяется как объем, занимаемый 1 кг дистиллированной воды при температуре 4 °С. В титриметрических расчетах с применением закона эквивалентов может быть использована тысячная доля литра – миллилитр (при условии, что в обеих частях равенства применяют одинаковые единицы измерения).

Химическую посуду, предназначенную для измерения объемов с высокой точностью, можно разделить на два типа:

- *градуированная посуда для заполнения* (указывает, какой объем займет раствор, если посуда заполнена до указанной метки);
- *градуированная посуда для выливания* (указывает, какой объем жидкости находится в сосуде, заполненной до определенного уровня, а затем, какой объем жидкости вылит).

Мерные колбы являются градуированной посудой для заполнения, они имеют плоское дно и удлиненное горлышко, на которое нанесена круговая метка (предел заполнения) (рис 7.1). Мерные колбы могут быть с или без притертой пробки, и используются они для приготовления растворов точной концентрации (стандартные растворы). Для этого пробу вещества количественно переносят в колбу, растворяют и доводят объем раствора до метки растворителем. Если растворение вещества сопровождается выделением или поглощением тепла, необходимо немного подождать, пока температура нормализуется, затем довести объем раствора дистиллированной водой (или другим растворителем), используя для этого пипетку. Колбу закрывают притертой пробкой



Рис. 7.2. Пипетки для измерения объемов растворов: а – градуированная пипетка; б – градуированная пипетка с поршнем; в – мерная пипетка; г – мерная пипетка с поршнем.

и перемешивают содержимое взбалтыванием. Мерные колбы бывают разных объемов: 25 мл, 50 мл, 100 мл, 250 мл, 500 мл, 1000 мл, 2000 мл.

Пипетки относятся к градуированной посуде для выливания и бывают двух видов:

- *Пипетка мерная*, которая представляет собой стеклянную трубку с расширением посередине (мерная пипетка с расширением) и круговой меткой в верхней части, до которой ее заполняют раствором. В практике используют мерные пипетки объемом 1 мл, 2 мл, 5 мл, 10 мл, 20 мл, 50 мл, 100 мл (рис. 7.2).

- *Пипетка градуированная*, которая представляет собой стеклянную трубку с тонким концом и градуировкой в миллилитрах и долях миллилитра. Используют для отбора малых и точных объемов растворов.

Для измерения и отбора объема жидкости пипеткой нижний суженный конец пипетки окунают в раствор и с помощью груши или шприца набирают в нее раствор выше метки нужного объема. Затем грушу (шприц) убирают, быстро закрывая пипетку указательным пальцем и ослабляя давление пальца на пипетку, выпускают лишний раствор до нужного деления, после чего палец опять прижимают. В таком состоянии пипетку с раствором переносят в колбу для титрования, дают жидкости вытечь и несколько раз прикасаются кончиком пипетки к внутренним стенкам колбы. После этого пипетку вынимают из колбы и ставят в сосуд с анализируемым раствором, не обращая внимания на оставшуюся в ней каплю (рис. 7.3).

Бюретки представляют собой градуированные цилиндрические трубки, снабженные краном или специальным приспособлением, через которые выливается жидкость. Регулируют поток жидкости с помощью крана или зажима, установленного на резиновом наконечнике (зажим Мора) или внутри резинового наконечника (шариковый зажим) бюретки (рис. 7.4). Существуют бюретки со стеклянным или тефлоновым краном (рис. 7.5).

Для титрования бюретку укрепляют вертикально в лабораторном штативе (рис. 7.4). Сначала бюретку необходимо тщательно вымыть, затем промыть дистиллированной водой, а потом еще раз раствором, которым будут ее заполнять. После этого бюретку заполняют раствором титранта выше отметки, от которой будут производить отсчет. Пользуясь зажимом (выпуская лишнюю жидкость и удалив воздух из наконечника), необходимо установить уровень

Примечание

Не допускается выдувание оставшихся капель раствора из пипетки в колбу Эрленмейера (коническую колбу).

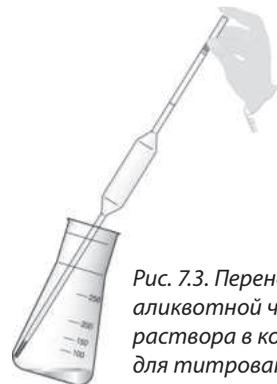


Рис. 7.3. Перенос аликвотной части раствора в колбу для титрования



Рис. 7.4. Установка для титрования



Рис. 7.5. Бюретки: а – прямая; б – бюретка с боковым краном;

жидкости на «ноль». Прежде чем начать титровать, следует убедиться, что уровень жидкости расположен правильно. Отсчет по бюретке делают таким образом, чтобы нижний мениск смачивающей жидкости приходился на метку, а метка находилась на уровне глаз аналитика (рис. 7.6, б). Любой другой вариант приведет к положительной (рис. 7.6, а) или отрицательной (рис. 7.6, в) ошибке.

Для измерения приблизительных объемов растворов с погрешностью $\pm 1-5\%$ используют пробирки, цилиндры, градуированные стаканы и др., измерение с их помощью будет менее точным, потому что диаметр этих приборов относительно велик.

7.1.2. Выполнение операций титрования



Титрование – это операция последовательного добавления маленькими порциями (по каплям) аналитического реактива (титранта) в точно измеренный объем раствора анализируемого компонента до тех пор, пока их количества, выраженные в моль-эквивалентах, в растворе будут равны.



Примечание

Химическую посуду (мерные колбы, бюретки, пипетки и пр.), используемую для точного измерения объемов растворов, нельзя нагревать.

Каждая операция титрования имеет свою специфику. При выборе метода титрования основываются на свойствах анализируемого компонента, также при выполнении титрования осуществляется целый ряд операций. Как было указано, всю посуду, применяемую в титриметрическом методе анализа, готовят заранее, и она должна быть абсолютно чистой.

Анализируемую пробу растворяют (или разбавляют) и отбирают точно измеренный объем. Как правило, для приготовления анализируемого раствора используют мерные колбы.

В бюретку заливают раствор титранта, а в коническую колбу (колбу Эрленмейера) помещают отобранный для анализа объем анализируемого раствора (аликвотную часть), в которую добавляют соответствующий индикатор для точной фиксации конца титрования.



Объем раствора, взятый для титрования, представляет собой определенную часть раствора анализируемого компонента и называется *аликвотным объемом*, или *аликвотной частью*.

Выполните!

Объясните, почему объем анализируемого раствора должен быть точно измеренным.

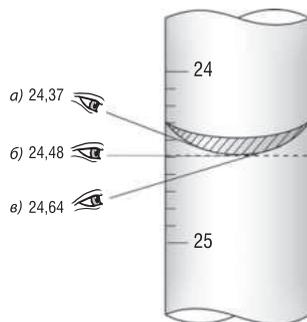


Рис. 7.6. Определение уровня жидкости: а, в – неверно; б – верно.

Носик пипетки должен находиться на 3-4 см ниже краев колбы Эрленмейера. После удаления воздуха из носика бюретки, устанавливают объем стандартного раствора на метке «0» и начинают титровать, добавляя титрант маленькими порциями (0,3-0,5 мл) в колбу Эрленмейера, в которой находится аликвотная часть анализируемого раствора, постоянно перемешивая раствор. Операцию проводят до *точки эквивалентности*. *Точка эквивалентности* – это практически точка конца титрования, достигнутая в процессе титрования, и определяемая с помощью индикаторов, которые изменяют окраску при добавлении маленького объема (капли) избытка титранта. Первое титрование, выполненное таким образом, позволяет приблизительно определить объем титранта, расходуемого на реакцию с определяемым компонентом, и называется *пробным (приблизительным) титрованием*. Далее, для определения *точного* объема титранта, который соответствует точке эквивалентности, титрование проводят несколько раз, сначала добавляя титрант в количестве половины порции, полученной в пробном титровании, затем добавляют тит-

рант по $\sim 0,5\text{--}1$ мл и только последнюю порцию (около $1,0\text{--}1,5$ мл) прибавляют по каплям до точки эквивалентности. Из трех сходных результатов, отличающихся не более чем на $0,2$ мл, рассчитывают среднее значение, которым и оперируют в дальнейших вычислениях.



В титриметрических методах анализа определяют не количество продукта реакции, а количества веществ, которые полностью реагируют между собой, поэтому реактив добавляют в строго эквивалентных соотношениях и не допускается прибавление избытка реактива.

7.1.3. Стандартный раствор. Приготовление раствора титранта

Использование в титриметрическом анализе растворов титрантов известной концентрации продиктовано сущностью метода и является одним из условий получения точных результатов проведенного анализа. В титриметрии растворы титрантов делят на две группы по способам приготовления стандартных растворов: *первичные* и *вторичные стандартные растворы*.

Первичные стандартные растворы готовят растворением навески вещества известной массы взятой, как правило, с точностью до десятичных (четыре цифры после запятой) в определенном объеме дистиллированной воды. Их еще называют *приготовленными стандартными растворами титрантов*. Вещества, используемые для приготовления первичных стандартных растворов, имеют состав, строго соответствующий химической формуле, и называются *стандартными веществами*, или *эталоном*.

Большинство химических веществ (NaOH , HCl , H_2SO_4 , KOH , KMnO_4 и др.) не могут быть эталонами, поэтому их нельзя использовать для приготовления первичных стандартных растворов. Несмотря на это, растворы этих веществ широко используют в качестве титрантов в титриметрических методах анализа. Если вещество не может быть эталоном для приготовления первичного стандартного раствора, то сначала готовят раствор приблизительно необходимой концентрации, а затем устанавливают его точную концентрацию, титруя аликвотную часть подходящим первичным стандартным раствором. Эта операция называется *стандартизацией* раствора титранта, именуемого *вторичным стандартным раствором*, или *стандартизированным раствором*.

Вторичные стандартные растворы нельзя использовать для установления концентраций растворов других титрантов, так как в таких случаях точность концентрации последних падает.

Именно вторичные стандартные растворы чаще используют в качестве титрантов, потому что химические соединения, из которых их готовят, более доступны. Концентрации вторичных стандартных растворов рекомендуется устанавливать в условиях, аналогичных условиям проведения анализов.

В лабораторной практике как первичные, так и вторичные стандартные растворы готовят из так называемых *фиксаналов*, которые представляют собой запаянные стеклянные ампулы, содержащие определенное количество вещества в твердом виде или в растворе (рис. 7.7). Как правило, в одной ампуле содержится $0,1000$ моль эквивалентов соответствующего вещества. Информацию об этом и срок хранения указывают на ампуле.

При приготовлении растворов содержимое ампулы количественно переносится в мерную колбу, растворяется (если это твердое вещество), затем объем раствора доводят до метки дистиллированной водой.

Полученный раствор тщательно перемешивают.



Рис. 7.7. Стеклянная ампула, содержащая определенное количество вещества титранта (фиксанал)

7.1.4. Расчеты в титриметрическом методе анализа

Вычисления, проводимые в титриметрическом анализе, можно разделить на две группы:

- вычисления, связанные с приготовлением растворов титрантов посредством растворения стандартных веществ или разбавлением концентрированных растворов;
- расчет концентраций и масс анализируемых компонентов.

С основными способами выражения концентрации растворов и соответствующими вычислениями вы уже знакомы (с. 122-123). Следует отметить, что в титриметрическом методе чаще используются *молярная концентрация эквивалента* (нормальная концентрация) и *титр* раствора.

****Пример 1** Рассчитайте массу кристаллогидрата щавелевой кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), необходимую для приготовления раствора объемом 200 мл и концентрацией 0,1500 моль-экв/л (нормальная концентрация). Фактор эквивалентности щавелевой кислоты составляет 1/2. $M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 126,066$ г/моль.

Решение: Для расчета массы пробы применим формулу:

$$m(X) = C_M(fX) \cdot M(fX) \cdot V_{\text{р-ра}}$$

Подставив известные данные из условия задачи, получим:

$$m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0,1500 \text{ моль/л} \cdot 1/2 \cdot 126,066 \text{ г/моль} \cdot 0,2 \text{ л} = 1,8910 \text{ г}$$

При выполнении титриметрического анализа часто приходится разбавлять растворы. Необходимые расчеты можно сделать, применив закон эквивалентов для разбавления раствора:

$$C_{N_1}(A) \cdot V_1(A) = C_{N_2}(A) \cdot V_2(A), \quad (7.1)$$

где: C_{N_1} и V_1 – нормальная концентрация и объем раствора до разбавления; C_{N_2} и V_2 – соответственно нормальная концентрация и объем раствора после разбавления.

Таким образом, зная концентрацию исходного раствора, можно рассчитать объем, необходимый для приготовления любого объема раствора с меньшей концентрацией.

Пример 2 Рассчитайте, какой объем соляной кислоты с молярной концентрацией 1,0000 моль/л и дистиллированной воды надо взять для приготовления 250 мл раствора соляной кислоты, молярная концентрация в котором 0,2 моль/л.

Решение: Так как $C_M(\text{HCl}) = C_N(\text{HCl})$, в расчетах можно использовать молярную концентрацию:

$$1,0000 \text{ моль/л} \cdot V_1 = 0,2000 \text{ моль/л} \cdot 250,00 \text{ мл}$$

$$\text{Тогда: } V_1 = \frac{0,2000 \text{ моль/л} \cdot 250,00 \text{ мл}}{1,0000 \text{ моль/л}} = 50,00 \text{ мл}$$

Используя математическое выражение закона эквивалентов, можно рассчитать концентрацию раствора, полученного после разбавления, если известны концентрация исходного раствора и его объемы до и после разбавления. Вычисления результатов в титриметрическом анализе основано на законе эквивалентов, который можно сформулировать следующим образом:



Произведения нормальных концентраций (C_N) и объемов растворов взаимодействующих веществ (V) в точке эквивалентности представляют собой равные величины.

Для общего случая:

$$A + B = C$$

Закон эквивалентов можно выразить соотношением:

$$C_N(A) \cdot V(A) = C_N(B) \cdot V(B), \quad (7.2)$$

где: $C_N(A)$ и $V(A)$ представляют собой нормальную концентрацию и объем раствора А;

Примечание

Так как для одноосновных кислот и однокислотных оснований $C_M = C_N$, то для этих случаев в выражение закона эквивалентов можно подставлять молярные концентрации.

$C_N(B)$ и $V(B)$ – представляют собой нормальную концентрацию и объем раствора В.

Таким образом, если известны объем раствора анализируемого компонента и объем и нормальная концентрация титранта, можно рассчитать концентрацию определяемого компонента в анализируемой пробе:

$$C_N(A) = \frac{C_N(B) \cdot V(B)}{V(A)} \quad (\text{моль-экв/л}) \quad (7.3)$$

Зная нормальную концентрацию титруемого раствора и молярную массу эквивалента вещества, можно рассчитать массу вещества в анализируемом растворе по формуле:

$$m(A) = C_N(A) \cdot M(fA) \cdot V(A), \quad (7.4)$$

где $m(A)$ – масса вещества (А), г;

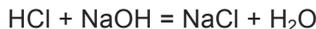
$C_N(A)$ – нормальная концентрация раствора вещества (А), моль-экв/л;

$M(fA)$ – молярная масса эквивалента вещества (А), г/моль-экв;

$V(A)$ – объем раствора вещества (А), л.

Пример 3 На титрование 10 мл раствора гидроксида натрия расходуется 18,50 мл раствора соляной кислоты, молярная концентрация эквивалента в котором 0,1245 моль-экв/л. Рассчитайте массу гидроксида натрия, содержащегося в анализируемом растворе объемом 500 мл.

Решение: Записываем уравнение реакции взаимодействия гидроксида натрия с соляной кислотой:



Факторы эквивалентности гидроксида натрия и соляной кислоты равны 1, значит:

$$C_N(\text{NaOH}) = C_M(\text{NaOH}); \quad C_N(\text{HCl}) = C_M(\text{HCl})$$

и молярные массы эквивалентов гидроксида натрия и соляной кислоты равны их молярным массам.

Из математического выражения закона эквивалентов:

$$C_M(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = C_M(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})$$

выводим концентрацию гидроксида натрия:

$$C_M(\text{NaOH}) = \frac{C_M(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V(\text{NaOH})}$$

Подставив численные значения, рассчитаем концентрацию раствора гидроксида натрия:

$$C_M(\text{NaOH}) = \frac{0,1240 \text{ моль/л} \cdot 18,50 \text{ мл}}{10 \text{ мл}} = 0,2294 \text{ моль/л}$$

Затем вычислим массу вещества (гидроксида натрия), содержащуюся в заданном объеме раствора:

$$m(\text{NaOH}) = C_M \cdot M(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) = 0,2294 \text{ моль/л} \cdot 40 \text{ г/моль} \cdot 0,5 \text{ л} = 4,588 \text{ г}$$

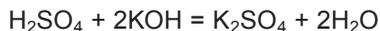


Массы веществ, рассчитанных по результатам титриметрического анализа, выражают с точностью до тысячной доли грамма (три знака после запятой).

Если концентрация титранта выражена через титр, то сначала определяют его нормальную концентрацию, а затем вычисления сводят к приведенным выше.

****Пример 4** На титрование аликвотной части раствора серной кислоты объемом 20 мл расходуется раствор гидроксида калия объемом 15,45 мл, титр которого 0,005604 г/мл. Рассчитайте нормальную концентрацию раствора серной кислоты и ее массу, находящуюся в анализируемом растворе объемом 200 мл.

Решение: Записываем уравнение реакции взаимодействия серной кислоты с гидроксидом калия:



Фактор эквивалентности серной кислоты равен 1/2 (в молекуле серной кислоты замещены два иона водорода), а гидроксида калия равен 1. Таким образом, $C_N(\text{KOH}) = C_M(\text{KOH})$. Определяем молярную концентрацию раствора гидроксида калия:

$$C_M(\text{KOH}) = \frac{T(\text{KOH}) \cdot 1000}{M(\text{KOH}) \cdot 1 \text{ л}} = \frac{0,005611 \text{ г/мл} \cdot 1000 \text{ мл}}{56,106 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ л}} = 0,1000 \text{ моль/л}$$

Определяем нормальную концентрацию серной кислоты, используя выражение, выведенное из закона эквивалентов:

$$C_N(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{C_M(\text{KOH}) \cdot V(\text{KOH})}{V(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{0,1000 \text{ моль/л} \cdot 15,45 \text{ мл}}{20 \text{ мл}} = 0,0773 \text{ моль-экв/л}$$

Рассчитываем массу серной кислоты, которая находится в заданном объеме:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = C_N(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,0773 \text{ моль-экв/л} \cdot 1/2 \cdot 98,07 \text{ г/моль} \cdot 0,2 \text{ л} = 0,758 \text{ г}$$

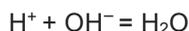
Применив закон эквивалентов, можно производить и другие расчеты в титриметрическом методе анализа.



При вычислении результатов титрования для многоосновных кислот и многокислотных оснований используют только нормальную концентрацию (моль-экв/л).

7.2. Кислотно-основное титрование. Стандартные растворы

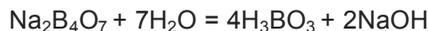
Титрование, основанное на реакции ионов гидроксония (в упрощенной форме – ионов водорода) с гидроксид-ионами с образованием слабодиссоциированных молекул воды:



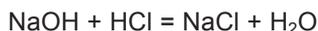
составляют группу методов кислотно-основного титрования.

**Стандартизация растворов кислот проводится с помощью растворов карбоната натрия (Na_2CO_3) или тетрабората натрия (бура), существующего в твердом состоянии в виде кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Тетраборат натрия гидролизуется по сложной схеме, однако в упрощенной форме этот процесс можно выразить уравнением:



Образующаяся щелочь реагирует с кислотой согласно уравнению:



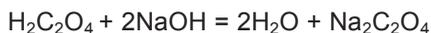
Сложив два уравнения, получим схему суммарного процесса:



Фактор эквивалентности тетрабората натрия равен $1/2$, а следовательно, молярная масса эквивалента буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ равна половине молярной массы:

$$M(1/2 \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 381,42/2 = 190,71 \text{ г/моль-экв}$$

Растворы щелочей стандартизируют раствором щавелевой кислоты. Свежеперекристаллизованная щавелевая кислота представляет собой кристаллогидрат $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Согласно уравнению реакции взаимодействия щавелевой кислоты со щелочью:



определяем, что фактор эквивалентности щавелевой кислоты равен $1/2$, и соответственно молярная масса эквивалента кислоты равна половине молярной массы:

$$M(1/2 \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1/2 \cdot 126,066 = 63,0330 \text{ г/моль-экв}$$

Согласно кислотно-основному равновесию в водных растворах, реакция, протекающая при титровании кислоты щелочью, сопровождается уменьшением концентрации ионов водорода и увеличением концентрации гидроксид-ионов, т. е. она протекает с переходом от кислой среды через нейтральную к щелочной. При титровании щелочи кислотой соответственно – от щелочной среды через нейтральную к кислой.

Графическое представление изменения величины рН в зависимости от объема добавленного титранта представлено на рис 7.8 и называется *кривой титрования*.

Кривая титрования состоит из трех фрагментов, отображающих процесс титрования, в ходе которых значение рН изменяется разным образом. С начала титрования и почти до точки эквивалентности имеет место медленный рост рН. Таким образом, с начала титрования (этап I) и до момента, когда добавлено 99,9 мл титранта (99,9 % кислоты оттитровано), рН раствора изменяется на 2,3 единицы. Вблизи точки эквивалентности наблюдается резкий скачок рН. С момента, когда в растворе еще осталось 0,1 мл не оттитрованной кислоты (HCl) (0,1% от общего количества) и до добавления 0,1 мл избытка щелочи (0,1 % от количества, соответствующего точке эквивалентности), рН изменяется на 5,4 единицы. Точка эквивалентности совпадает с точкой нейтрализации (рН = 7). После перехода точки эквивалентности около 1 мл титранта рН снова начинает медленно меняться.

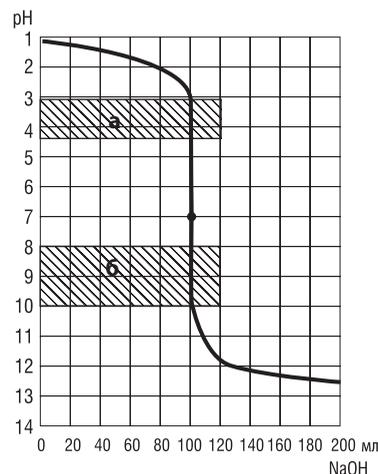


Рис. 7.8. Кривая титрования 100 мл HCl (0,1000 моль/л) раствором NaOH (0,1000 моль/л). Интервалы перехода окраски индикаторов: а – метилоранжа; б – фенолфталеина.



Резкое изменение значения рН вблизи точки эквивалентности называется **скачком титрования**.

Принимая во внимание непосредственную близость скачка титрования к точке эквивалентности, не трудно понять, что эта область кривой титрования является самой важной и наиболее информативной. Величина скачка титрования зависит от концентрации титруемого компонента и титранта, от силы электролитов и от температуры.

Таким образом, кривая титрования является основной характеристикой образующейся при титровании системы и позволяет определять интервал значений рН, в котором лежит скачок титрования. Кислотно-основные индикаторы, используемые в титриметрических определениях, должны менять свою окраску в интервале рН скачка титрования.

Кривая титрования может быть построена на основании расчетов рН в процессе титрования, а также исходя из экспериментальных данных – при измерении рН раствора в процессе титрования с помощью прибора, называемого рН-метром. Таким образом, различают *теоретические* кривые титрования, построенные на основе расчетов, и *практические* – на основе экспериментально полученных данных.

Примечание

Интервал перехода индикатора – это интервал рН в котором индикатор меняет цвет.

ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА 6



Приготовление стандартного раствора соляной кислоты

Повторите *Правила работы с химическими веществами (с. 20)*

Необходимые реактивы и оборудование: мерная колба объемом 1 000 мл; стеклянная воронка; ампула фиксанала соляной кислоты (стеклянная ампула, содержащая 0,1000 моль HCl); набор стеклянных бойков для вскрытия ампулы; промывалка с дистиллированной водой.

Для приготовления раствора соляной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л используют более концентрированный раствор. Концентрация раствора, из которого готовят, должна быть точно известной. Применяя закон эквивалентов, рассчитывают объем раствора кислоты известной концентрации, который необходимо разбавить дистиллированной водой для получения определенного объема заданного раствора. Исходя из расчетов, готовят раствор, который тщательно перемешивают и экспериментально определяют его концентрацию, используя первичный стандартный раствор тетрабората натрия.

Другой способ приготовления стандартного раствора основан на применении *фиксаналов*. *Фиксанал* – запаянная стеклянная ампула, содержащая 0,1000 моль вещества (соляной кислоты). Для

приготовления раствора соляной кислоты, молярная концентрация которого 0,1000 моль/л, необходимо количественно перенести содержимое ампулы в мерную колбу объемом 1000 мл и разбавить водой до метки.

Ход работы: Мерную колбу, ампулу фиксанала, стеклянную воронку, боек для вскрытия ампулы фиксанала тщательно вымойте и ополосните дистиллированной водой. В мерную колбу вставьте воронку и боек (стеклянная трубка с утолщением посередине). Ампулу фиксанала насадите на боек, осторожно надавите так, чтобы стекло у основания ампулы разбилось, **аккуратно** (чтобы не вылить ни капли раствора) переверните ампулу и насадите на боек другим концом и аналогично надавите до разбития ампулы. Когда весь раствор фиксанала выльется в мерную колбу, с помощью промывалки промойте ампулу большим количеством дистиллированной воды (вся промывная вода попадает в мерную колбу). Затем тщательно промойте дистиллированной водой воронку. Промывные воды должны составлять не менее половины объема мерной колбы. Воронку уберите с колбы, аккуратно круговыми движениями перемешайте содержимое колбы и доведите дистиллированной водой до калибровочной метки. Затем колбу закройте плотной, чистой пробкой и тщательно перемешайте до получения однородного раствора.

Полученный таким образом раствор имеет концентрацию соляной кислоты 0,1000 моль/л. Его можно применять в качестве титранта при титриметрическом определении щелочей в растворах.

Применение кислотно-основного титрования

ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА 7



Определение временной жесткости воды

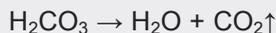
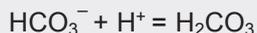
Повторите *Правила работы с химическими веществами* (с. 20)

Природные воды содержат растворенные вещества. Растворимые соли кальция и магния придают воде общую жесткость, которая характеризует содержание указанных катионов металлов в миллимоль-эквивалентов на литр воды. *Карбонатная* (временная) *жесткость* обусловлена присутствием в растворе гидрокарбонатов кальция ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$) и магния ($\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$), а присутствие других солей этих металлов, в частности сульфатов и хлоридов, придает воде *некарбонатную* (постоянную) жесткость. При кипячении гидрокарбонаты кальция и магния превращаются в нерастворимые карбонаты и, таким образом, карбонатная жесткость устраняется:



Поэтому карбонатную жесткость называют также *временной*. От выпадения осадка при кипячении воды зависит, как известно, появление накипи в паровых котлах, самоварах, электрочайниках и т. д. Из-за жесткости применение природных вод в различных областях жизнедеятельности ограничено. Поэтому в технических целях перед использованием воды ее сначала подвергают аналитическому контролю, в частности определяют жесткость.

Временная жесткость воды может быть определена с помощью титрования ее соляной кислотой в присутствии метилового оранжевого. При подкислении вод, содержащих гидрокарбонаты кальция и магния, протекает следующая реакция:



Таким образом, титрование жесткой воды раствором соляной кислоты в присутствии метилоранжа позволяет определить содержание гидрокарбонатов в воде или временную жесткость воды.

Необходимые реактивы и оборудование: стандартный раствор соляной кислоты (HCl), концентрация которой 0,1000 моль/л, (приготовленный из фиксанала); водный раствор метилового оранжевого (0,1%); пипетка объемом 50,00 или 100,00 мл; колба Эрленмейера объемом 250-300 мл; установка для титрования; градуированный цилиндр вместимостью 200-250 мл; стеклянная во-

ронка для заправки бюретки; промывалка для дистиллированной воды; дистиллированная вода; вода для анализа.

Ход работы. В колбу Эрленмейера поместите (с помощью пипетки или градуированного цилиндра) 100 или 200 мл анализируемой воды (в зависимости от временной жесткости). Добавьте 3-4 капли раствора метилового оранжевого и титруйте стандартным раствором соляной кислоты до тех пор, пока раствор из желтой окраски не перейдет в оранжевую. Для правильной фиксации точки эквивалентности используйте раствор для сравнения (свидетель), который готовят следующим образом – в колбу Эрленмейера помещают 100 или 200 мл дистиллированной воды, добавляют 1-2 капли соляной кислоты (из бюретки) и 4-5 капель раствора метилового оранжевого. Титрование пробы воды проводите до тех пор, пока раствор не приобретет окраску, идентичную окраске свидетеля, при добавлении одной капли кислоты. Титрование повторите несколько раз до получения трех сходных результатов (расхождение не должно быть более 0,2 мл), на основании которых рассчитайте среднее значение, применяемое далее в вычислениях для определения временной жесткости воды.

Пример: При титровании пробы воды объемом 200 мл израсходовано соответственно:

$$V_1 (\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}) = 3,95 \text{ мл}; V_2 (\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}) = 4,10 \text{ мл}; V_3 (\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}) = 4,00 \text{ мл}$$

$$V_{\text{ср}}(\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}) = 4,02 \text{ мл}$$

Временную жесткость воды рассчитывают по формуле:

$$Ж_{(\text{H}_2\text{O})} = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V(\text{H}_2\text{O})} \cdot 1000 \text{ (ммоль-экв/л)}$$

$$Ж_{(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0,1 \cdot 4,02}{200} \cdot 1000 = 2,01 \text{ (ммоль-экв/л)}$$

Примечание

Объемы растворов (мл), отмечаемые при помощи бюретки фиксируются с точностью до сотых долей миллилитра (два знака после запятой).

ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА 8



Определение кислотности молока

Повторите *Правила работы с химическими веществами (с. 20)*

Молоко, благодаря своему составу, является благоприятной средой для развития микроорганизмов. Свежее молоко имеет слабокислый характер, вызванный присутствием кислот, фосфатов и цитратов. Кислотность является одним из основных показателей сортности молока и характеризует его свежесть. Кроме того ее учитывают при выборе режима тепловой обработки и направления переработки молока.

В повседневной практике свежесть молока определяют путем кипячения. Если при кипячении молоко сворачивается (белок казеин, содержащийся в молоке, денатурирует в кислой среде), то молоко уже не свежее. В лабораторной практике определение кислотности молока можно осуществить многими качественными и количественными методами, из которых наиболее распространенным является *метод Тернера*.

Метод Тернера заключается в нейтрализации анализируемой пробы титрованием стандартным раствором гидроксида натрия (0,1 моль/л) в присутствии фенолфталеина как индикатора до перехода окраски раствора в устойчивый в течение 30 секунд розовый цвет.

Титруемую кислотность выражают в условных единицах: в градусах Тернера (°Т) – для молока и молочных продуктов.

Кислотность молока рассчитывают по формуле:

$$[\text{°Т}] = \frac{100}{V_{\text{аликв.}}} \cdot V \cdot F,$$

где: V – объем раствора NaOH, израсходованного на титрование 10 мл молока для нейтрализации кислотности; F – коэффициент коррекции, если концентрация NaOH отличается от 0,1 моль/л; $V_{\text{аликв.}}$ – объем титруемого молока.

Примечание

Один градус Тернера (°Т) соответствует объему (мл) водного раствора гидроксида натрия (калия) концентрации 0,1 моль/л, необходимого для нейтрализации 100 мл исследуемого продукта.

Величину F определяют по соотношению:

$$F = \frac{C(\text{NaOH})}{0,1}$$

Кислотность молока без технологической обработки зависит от источника: коровье и козье молоко – $15 \div 19^\circ \text{T}$, буйволиное молоко – $17 \div 21^\circ \text{T}$, овечье молоко – $20 \div 24^\circ \text{T}$.

pH свежего молока колеблется в интервале от 6,3 до 6,9.

Необходимые реактивы и оборудование: стандартный раствор гидроксида натрия, молярная концентрация которого 0,1000 моль/л (приготовлен из фикасанала); спиртовой раствор фенолфталеина (1%); мерная пипетка объемом 20 мл; колба Эрленмейера объемом 100 мл; промывалка; свежеперегнанная дистиллированная вода (не содержащая оксида углерода (IV)); установка для титрования; градуированный цилиндр объемом 200-250 мл; стеклянная воронка для заправки бюретки.

Ход работы.

В коническую колбу емкостью 100 мл (колба Эрленмейера) пипеткой отмерьте 20 мл молока, добавьте 40 мл дистиллированной воды (этой же пипеткой) и 2-3 капли спиртового раствора фенолфталеина (1%). Смесь тщательно перемешайте и титруйте стандартным раствором **гидроксида натрия** до появления слабозащелочного окрашивания, не исчезающего в течение 30 секунд.

Предыдущую операцию повторите до получения трех сходных результатов (не отличающихся более, чем на 1°T).

Например: При титровании аликвотной части молока (20 мл) раствором гидроксида натрия, концентрация которого 0,0956 моль/л получены следующие данные:

$$V_1(\text{NaOH}) = 3,60 \text{ мл}; \quad V_2(\text{NaOH}) = 3,70 \text{ мл}; \quad V_3(\text{NaOH}) = 3,00 \text{ мл}$$

Значение коэффициента коррекции для раствора NaOH рассчитывают по формуле:

$$F = \frac{0,0956}{0,1} = 0,956$$

Затем рассчитывают кислотность молока по результатам каждого титрования:

$$\begin{aligned} \text{Кислотность}_1 &= 5 \cdot 3,60 \cdot 0,956 = 17,2^\circ \text{T}; & \text{Кислотность}_2 &= 5 \cdot 3,705 \cdot 0,956 = 17,7^\circ \text{T}; \\ \text{Кислотность}_3 &= 5 \cdot 3,00 \cdot 0,956 = 18,2^\circ \text{T} \end{aligned}$$

Различия (погрешность) в результате титрования составляют не более 1 градуса Тернера. Из полученных данных рассчитывают среднее значение:

$$\text{Кислотность}_{\text{ср.}} = \frac{17,2 + 17,7 + 18,2}{3} = 17,7^\circ \text{T}$$

На основании результатов эксперимента делают выводы о степени свежести молока.

РАСЧЕТНЫЕ ЗАДАЧИ

****1.** Образец щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ массой 1,9697 г растворен в мерной колбе объемом 250,00 мл. Вычислите нормальную концентрацию кислоты в полученном растворе.

$$\text{Ответ: } C_{\text{N}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,1250 \text{ моль-экв/л}$$

2. Рассчитайте объем раствора серной кислоты, молярная концентрация которого 1,5000 моль/л, необходимого для приготовления 4,5 л раствора, молярная концентрация которого 0,0500 моль/л.

$$\text{Ответ: } V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 150 \text{ мл}$$

3. Рассчитайте объем воды, которую необходимо добавить к 20 мл раствора серной кислоты, массовая доля растворенного вещества в котором составляет 95,12 % и плотность – 1,8340 г/мл, чтобы получить раствор серной кислоты с молярной концентрацией 0,0750 моль/л.

$$\text{Ответ: } V(\text{H}_2\text{O}) = 4723,55 \text{ мл}$$

4. Какой объем раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 1 моль/л необходим, чтобы добавить ее к 1,5 литрам раствора соляной кислоты, молярная концентрация которого 0,0500 моль/л, и получить раствор, концентрация соляной кислоты которого 0,100 моль/л?

Ответ: $V(\text{HCl}) = 83,33$ мл

5. Рассчитайте, до какого объема необходимо разбавить раствор гидроксида калия с молярной концентрацией 0,8565 моль/л и объемом 200,00 мл, чтобы получить раствор, молярная концентрация КОН которого 0,1500 моль/л.

Ответ: $V(\text{KOH}) = 1\ 142$ мл

- **6. Рассчитайте концентрацию раствора гидроксида натрия, если на титрование его аликвотной части объемом 10,00 мл расходуется 15,40 мл раствора щавелевой кислоты, титр которого равен 0,006650 г/мл. $M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 90,035$ г/моль.

Ответ: $C_{\text{M}}(\text{NaOH}) = 0,2275$ моль/л

- **7. Рассчитайте молярную концентрацию раствора гидроксида натрия, если известно: 50,00 мл его реагируют с кристаллогидратом щавелевой кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) массой 0,3152 г.

Ответ: $C_{\text{M}}(\text{NaOH}) = 0,1000$ моль/л.

8. Пробу технического гидроксида натрия массой 0,8682 г растворили в мерной колбе объемом 10 мл. На титрование аликвотной части его объемом 10 мл расходуется 18,20 мл раствора соляной кислоты, молярная концентрация которого 0,1165 моль/л. Вычислите содержание (%) гидроксида натрия в пробе.

Ответ: $w(\text{NaOH}) = 97,67\%$.

9. Пробу аммиачной селитры массой 2,6745 г растворили и к раствору добавили избыток гидроксида натрия. Раствор прокипятили, а выделившийся газ пропустили через раствор соляной кислоты объемом 200 мл, концентрация которого 0,1727 моль/л. На титрование непрореагировавшей соляной кислоты расходуется раствор гидроксида натрия объемом 18,50 мл с молярной концентрацией 0,2000 моль/л. Рассчитайте массовую долю (%) нитрата аммония в анализируемой селитре.

Ответ: $w(\text{Na}(\text{NO}_3)_3) = 92,25\%$

- **10. К пробе кристаллогидрата щавелевой кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) массой 0,5000 г добавили раствор гидроксида натрия объемом 25,00 мл. На титрование избытка щелочи израсходовано 10,50 мл раствора соляной кислоты, молярная концентрация которого 0,1250 моль/л. Вычислите молярную концентрацию раствора гидроксида натрия и его титр.

Ответ: $C_{\text{M}}(\text{NaOH}) = 0,3554$ моль/л, $T(\text{NaOH}) = 0,01422$ г/мл

11. Для нейтрализации некоторой однокислотной щелочи массой 0,1894 г необходим раствор соляной кислоты объемом 22,50 мл, молярная концентрация которого 0,1500 моль/л. Определите формулу анализируемой щелочи.

Ответ: Анализируемая щелочь – КОН, $M(\text{KOH}) = 56,109$ г/моль

ОЦЕНИВАНИЕ

1. Расскажите о целях количественного анализа и классификации методов количественного анализа.
2. Охарактеризуйте и объясните требования, предъявляемые к реакциям, применяемым в титриметрических методах анализа.
3. Объясните, что представляет собой операция титрования и опишите посуду и оборудование, применяемые при выполнении данной операции.
4. Объясните, какие стандартные растворы используются в кислотно-основном титровании и изложите необходимость знания их точной концентрации.
5. Объясните понятия «точка эквивалентности» и «конец титрования» и опишите методики их фиксации в кислотно-основном титровании.

6. Объясните сущность понятий «титрант» и «тируемый раствор».
- **7.** Дайте определение понятию «скачок титрования» и перечислите факторы, влияющие на его величину.
8. Рассчитайте массу соляной кислоты, содержащейся в растворе объемом 500 мл, если на титрование пробы его объемом 10 мл израсходовано 16,40 мл раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией 0,1500 моль/л.
- Ответ:* $m(\text{HCl}) = 4,4895 \text{ г}$
9. Рассчитайте временную жесткость воды, если на титрование пробы ее объемом 200 мл израсходовано 4,2 мл раствора соляной кислоты, молярная концентрация которого 0,1100 моль/л.
- Ответ:* $J(\text{H}_2\text{O}) = 2,31 \text{ ммоль-экв/л}$
10. Рассчитайте общую кислотность ($^{\circ}\text{T}$) молока, если на титрование пробы его объемом 20 мл расходуется раствор гидроксида натрия объемом 3,80 мл, молярная концентрация которого 0,0925 моль/л.
- Ответ:* Кислотность = 17,58 $^{\circ}\text{T}$

ТЕМАТИЧЕСКОЕ ОЦЕНИВАНИЕ

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ. ТИТРИМЕТРИЯ (ВОЛЮМЕТРИЯ)

Время выполнения работы – 45 мин.

- Укажите реактив, который применяется для идентификации ионов Pb^{2+} в растворе в присутствии ионов Ba^{2+} :
а) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; б) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; в) KI ; г) NH_4NO_3 .
- Укажите, в какой цвет окрасится пламя ионами бария:
а) оранжевый; б) желтый; в) желто-зеленый; г) кирпично-красный.
- Укажите, что представляет собой аналитический сигнал микрокристаллоскопической реакции:
а) окрашивание раствора; б) образование аморфного осадка, рассматриваемого под микроскопом; в) образование кристаллического осадка, рассматриваемого под микроскопом; г) выделение газа.
- Укажите условия идентификации иона CO_3^{2-} с помощью ионов бария:
а) в кислой среде; б) в нейтральной или слабощелочной среде; в) при нагревании; г) в среде уксусной кислоты.
- Выберите, в каком из приведенных реактивов растворяется хлорид серебра:
а) HNO_3 конц.; б) NH_4OH конц.; в) Na_2CO_3 (2 моль/л); г) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (5 моль/л).
- Определите, какие из нижеприведенных утверждений не относятся к реакциям, используемым в титриметрии:
а) протекают с большой скоростью; б) протекают с выделением газа; в) протекают стехиометрически; г) протекают с выделением тепла.
- Опишите способ стандартизации раствора гидроксида натрия.
- Вычислите массу гидроксида натрия, который содержится в растворе объемом 500 мл, если на титрование 10 мл этого раствора израсходовано 12,5 мл раствора HCl с молярной концентрацией 0,1450 моль/л:
а) 3,625 г; б) 3,425 г; в) 3,545 г; г) 3,365 г.
- Опишите, как определяют общую кислотность молока методом кислотно-основного титрования. С какой целью осуществляют это определение?
- Вычислите временную жесткость воды, если на титрование 100 мл воды израсходовано 10,5 мл раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 0,0600 моль/л:
а) 6,3 ммоль-экв/л; б) 5,6 ммоль-экв/л; в) 7,3 ммоль-экв/л; г) 6,1 ммоль-экв/л.

МНОГООБРАЗИЕ И ЕДИНСТВО МИРА ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

После изучения данной главы вы будете способны:

- сравнивать неорганические и органические вещества по составу, строению, свойствам, признакам классификации;
- классифицировать химические реакции в органической и неорганической химии;
- объяснять единство органических и неорганических веществ;
- решать комбинированные задачи, основываясь на свойствах органических и неорганических веществ, способах их получения и применении;
- оценивать важность органических и неорганических веществ для всех областей жизнедеятельности человека.

8.1. Единство органических и неорганических веществ

Мы заканчиваем изучение химии в системе доуниверситетского образования. Обобщая изученный нами материал шести лет обучения (VII–XII классы), можем с уверенностью сказать, что мы владеем следующими понятиями:

- предмет изучения, фундаментальные понятия химии;
- строение атома, периодический закон, характеристика химического элемента;
- химическая связь, ее природа и характеристики;
- химические формулы, состав, строение;
- классификация химических веществ;
- химические реакции и их классификация;
- значение и биологическая роль химических соединений.

Указанные аспекты относятся ко всем химическим веществам – как неорганическим, так и органическим.

8.1.1. Состав, строение и классификация веществ

Изучая *неорганическую химию*, мы убедились, что многообразие неорганических веществ, объясняется их качественным и количественным составом. При этом мы сталкивались с большинством химических элементов Периодической системы. Для лучшего понимания и их характеристики неорганические вещества делят на две группы – *простые* (металлы и неметаллы) и *сложные* вещества. Последние, в свою очередь, делятся по составу и свойствам на *оксиды, основания, кислоты и соли* (схема 8.1).

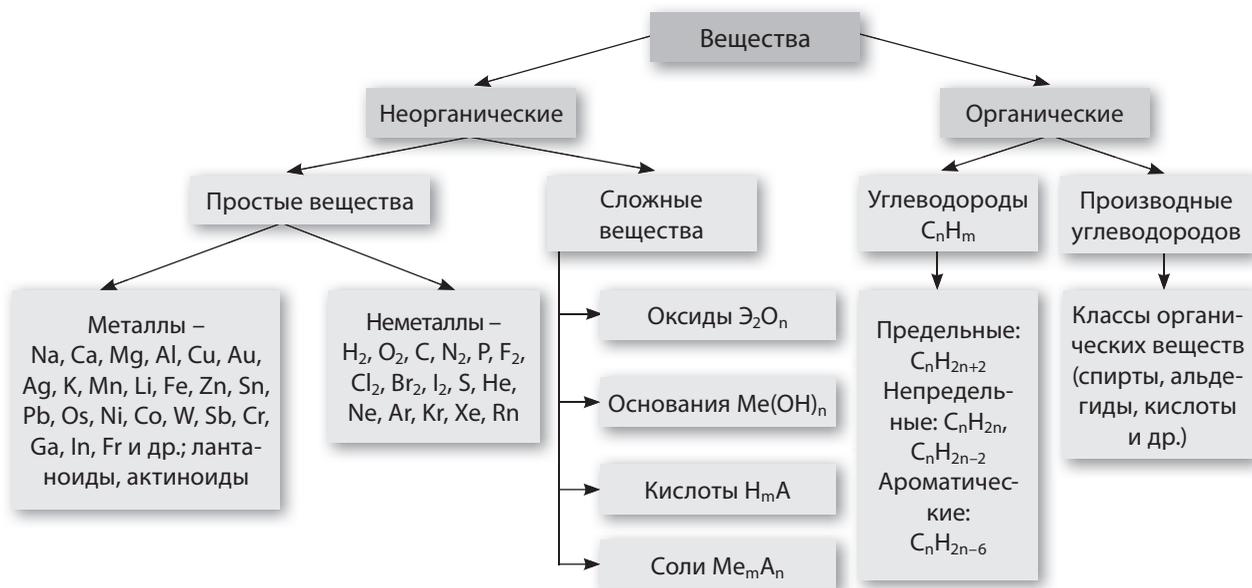
При изучении *органической химии* мы столкнулись с такими же аргументами для объяснения многообразия органических веществ. Существуют и другие причины и особенности, лежащие в основе деления веществ на органические и неорганические.

Изучая состав неорганических веществ, мы не сталкивались с таким случаем, чтобы один элемент обязательно входил в их состав, что имеет место для органических веществ – углерод обязательно входит в состав всех органических соединений. Другая особенность, объясняющая многообразие органических соединений (около 12 млн) состоит в том, что атомы углерода могут соединяться друг с другом, образуя цепи различной длины, строения и формы. Особенность и многообразие органических веществ обязано явлениям *гомологии* и *изомерии*.

Классификация органических соединений имеет свою специфику – в основе ее лежит классификация на углеводороды (предельные, непредельные, ароматические). При замеще-

нии атома водорода в молекуле углеводорода различными функциональными группами (-Cl, -OH, -NO₂, -NH₂, -COOH и др.) образуются производные классы органических веществ (схема 8.1.). Подробнее смотри тему «Классификация органических веществ» (с. 7).

Схема 8.1. Классификация веществ



ОЦЕНИВАНИЕ

1. Перепишите в тетрадь и заполните схему примерами органических и неорганических веществ:



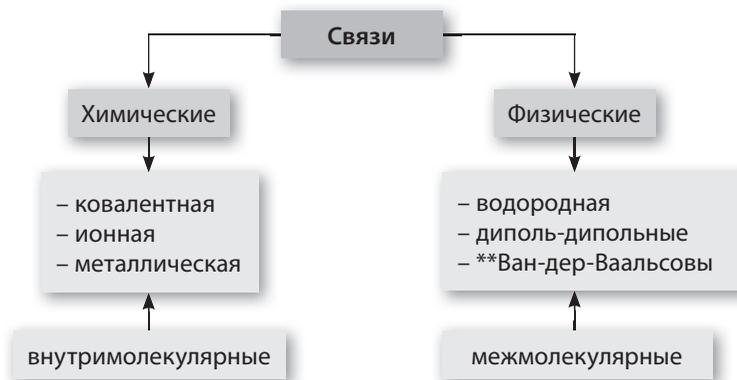
2. Выберите органические вещества: метан, сульфат железа (II), пропан, хлороводород, серная кислота, вода, сахар, тристеарин, карбид кальция, мел, бензол.
3. Перечисленные вещества, содержащие углерод: CO, Na₂CO₃, CH₄, C₂H₅OH, CO₂, CH₃COOH.
а) распределите на органические и неорганические;
б) аргументируйте свой выбор, приведя по одному характерному уравнению реакции для каждого вещества.
4. Как экспериментально доказать, что крахмал и парафин являются органическими веществами?
5. Приведите три примера смесей веществ и три примера чистых веществ.

8.1.2. Типы химической связи

С давних времен ученые стремились понять, как образованы вещества, какие силы связывают атомы между собой. Лишь в XX веке ученые установили, что связь между атомами реализуется за счет частиц с электрическим зарядом – *электронов*, расположенных на внешнем электронном слое. Таким образом, силы, связывающие атомы, имеют электрическую природу.

Химическая связь – это связь между частицами в веществе. В молекулах существует три типа химической связи: *ковалентная* (между атомами неметаллов), *ионная* (между ионами) и *металлическая* (между атомами металлов). Между молекулами существует притяжение, обусловленное образованием водородных связей, взаимным диполь-дипольным притяжением или ***Ван-дер-Ваальсовыми* силами (схема 8.2). Это пример физических межмолекулярных связей.

Схема 8.2. Типы связей

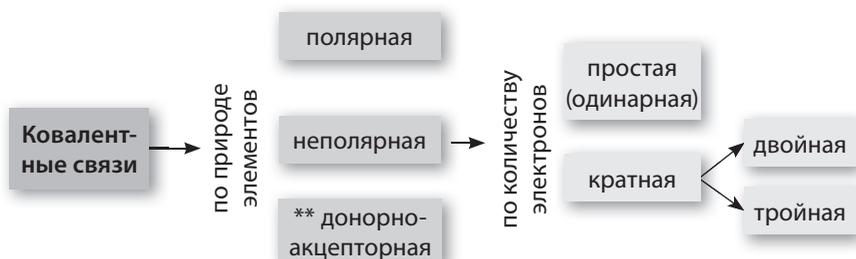


Химическая связь, образованная за счет общей электронной пары, называется *ковалентной связью*. Ковалентная связь может быть двух разновидностей – полярная и неполярная.

Неполярная ковалентная связь образуется между атомами с одинаковой электроотрицательностью (ЭО) и характеризуется равным удалением общих электронных пар от ядер атомов.

Полярная ковалентная связь образуется между атомами с разной электроотрицательностью и характеризуется смещением общих электронных пар к атому с большей электроотрицательностью (схема 8.3).

Схема 8.3. Классификация ковалентных связей



В твердом состоянии все вещества образуют кристаллы со специфической структурой – *кристаллической решеткой*. По природе частиц в узлах решетки можно выделить *молекулярные, атомные, ионные и металлические* кристаллические решетки.

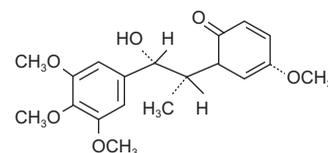
При низких температурах твердые вещества с ковалентной неполярной связью (N_2 , O_2 и др.) и ковалентной полярной связью (H_2O (лед), HCl (тв.) и др.) имеют *молекулярную* кристаллическую решетку.

При обычных температурах некоторые неметаллы образуют простые вещества с *атомной* кристаллической решеткой (например, графит, алмаз и др.).

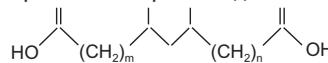
При сближении атомов с большой разницей в электроотрицательности (более 2) происходит переход валентных электронов от атома с меньшей ЭО к атому с большей ЭО. При этом образуются положительный и отрицательный ионы. Связь, образованная за счет электростатического притяжения между противоположно заряженными ионами, называется *ионной связью*, а кристаллические решетки, в узлах которых находятся ионы, называются *ионными решетками*.

Знаете ли вы?

Мегафон, несмотря на столь звонкое название, является обычной молекулой. Это кетон, находящийся в корне растений *Aniba Megaphylla*.



Двухосновные карбоновые кислоты представляют собой класс органических веществ, в которых *m* и *n* имеют различные значения и могут содержать неопределенную связь. Их название происходит от греческого слова *diabolos*, что означает «клеветник», так как их трудно было изолировать, используя обычные методы газовой хроматографии. Профессор Клейн, который изучал их молекулярную структуру, сравнил ее с рогами дьявола.



Выполните!

Приведите примеры образования неполярной и полярной ковалентной связи в органических и неорганических веществах.

Выполните!

Что такое электроотрицательность?

Примечание

Кристаллическая решетка – это условный каркас, в узлах которого могут находиться частицы – атомы, ионы или молекулы.

Выполните!

Назовите общие свойства, присущие веществам с атомной и молекулярной кристаллической решеткой.

Выполните!

Приведите примеры образования положительных и отрицательных ионов и образования ионной связи.

Выполните!

Сравните металлическую связь с ионной и ковалентной.

Связь, образованная положительно поляризованным атомом водорода одной молекулы (или частью молекулы) и атомом сильно электроотрицательного элемента (F, O, N) другой молекулы (или другой части молекулы), называется *водородной связью*.

Образование водородной связи играет огромную роль. Вода – жидкость, благодаря которой зародилась и развивается жизнь на Земле. Если бы не было водородной связи, то вода находилась бы только в газообразном состоянии. Органические вещества, содержащие группы $O^{\delta-}-H^{\delta+}$; $N^{\delta-}-H^{\delta+}$, растворяются в воде, образуя водородные связи. Благодаря водородной связи возможно существование белков, а соответственно – живых организмов.

Металлическая связь – это связь, которая образуется между ионами металла в кристаллической решетке и обобществленными электронами. Кристаллические решетки в металлах называются *металлическими*. Ковкость и пластичность металлов объясняется тем, что атомы и ионы металлов не связаны друг с другом и способны смещаться слоями под действием сил, как бы «скользя» по электронной смазке. Строением кристаллических решеток также объясняется высокая тепло- и электропроводность металлов.

ОЦЕНИВАНИЕ**1. Заполните таблицу:**

Вещество	Название	Тип химической связи
CH ₄		
O ₂		
NaCl		
Fe		

2. Укажите соответствие между составом химического вещества и типом химической связи.

Ионная связь	HCl	Ковалентная неполярная связь
	KCl	
Ковалентная полярная связь	NH ₃	
	Cl ₂	
	CaO	
	H ₂ S	

- 3.** Приведите примеры веществ, образующих водородную связь. Какова роль водородной связи в жизнедеятельности живых организмов?
- 4.** Напишите структурные формулы углеводородов:
 а) 2,5 – диметилгексан; б) 3 – метилпентан; в) 2,2 – диметил-3-этилоктан; г) 2,2,3 – триметилпентан.
- 5.** Установите соответствие между классами веществ и функциональными группами:

- | | |
|-----------------------|---|
| а) спирты | 1. $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$ |
| б) карбоновые кислоты | 2. $-\text{NH}_2$ |
| в) альдегиды | 3. $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$ |
| г) амины | 4. $-\text{OH}$ |

- 6.** Напишите по два примера: а) органических и неорганических кислот; б) органических и неорганических оснований.



Работа в группе

7. Что собой представляет донорно-акцепторная связь? Покажите образование этой связи на примере ионов NH_4^+ и H_3O^+ .
8. Приведите примеры образования связей: а) σ и π ; б) одинарной, двойной и тройной.

8.1.3. Номенклатура органических и неорганических соединений

Во времена становления химии как науки, когда еще не было классификации веществ, новым веществам давали названия случайные, либо по способу получения, либо по специфическим свойствам вещества. Например, AgNO_3 называли «камнем преисподней» – ляпис, HNO_3 – сильная вода, CH_3COOH – уксус и др. Эти названия составляют *тривиальную (историческую)* номенклатуру. Они не указывают на структуру вещества, трудны для запоминания. В 1921 году Международный союз теоретической и прикладной химии (IUPAC) разработал основные принципы *систематической номенклатуры* веществ. Систематическая номенклатура более согласована, она позволяет установить связь названия вещества с его строением и наоборот, предсказание строения вещества по его названию.

Номенклатура – это система правил для составления названий веществ.

Напомним некоторые важные правила для составления названий неорганических веществ:

- названия неорганических веществ образованы от названия химического элемента с добавлением приставки или суффикса, специфических для конкретного класса веществ;
- если элемент имеет переменную валентность, то в названии соединения указывается его валентность (в скобках, римскими цифрами);
- при составлении названия вещества исходят из того, что молекула любого вещества состоит из электроположительной и электроотрицательной части; при написании формулы вещества на первом месте записывают электроположительную часть, а на втором месте записывают электроотрицательную часть (например, HCl , NaCl и др.);
- название вещества образуется от названий частей – справа налево – сначала электроотрицательная часть, а затем электроположительная часть (например, HCl – хлороводород).

Для органических соединений чаще всего используют систематическую номенклатуру (IUPAC), описанную на странице 7.

8.1.4. Явления аллотропии и изомерии

Еще одна особенность, специфичная как для органических, так и для неорганических веществ, это способность существования одного и того же вещества в различных формах (*аллотропия* или *изомерия*). Способность элемента образовывать несколько простых веществ называется *аллотропией*. Например, для углерода известны четыре аллотропных формы: графит, алмаз, карбин и фуллерены. В *таблице 8.1* представлены примеры аллотропных видоизменений углерода и других элементов – неметаллов.

Таблица 8.1. Аллотропные видоизменения неметаллов

Неметалл	Название аллотропной формы
Кислород	кислород (O_2); озон (O_3)
Углерод	графит; алмаз; карбин; фуллерены (C_{60} , C_{70})
Фосфор	белый фосфор (P_4); красный фосфор; черный фосфор
Сера	сера ромбическая (S_8); сера моноклинная (S_8); сера пластическая (S_n)

Свойства аллотропных форм углерода представлены в *таблице 8.2.*

Таблица 8.2. *Свойства аллотропных форм углерода*

Алмаз	Графит	Карбин	Фуллерен
Кристаллический, бесцветный, очень твердый; молекула огромна по структуре, в ней атомы углерода связаны ковалентно и образуют тетраэдр	Кристаллический, черный, с небольшой плотностью, нерастворим, жирный на ощупь; атомы углерода образуют слоистую структуру	Кристаллический; черный; с плотностью, большей, чем у графита; обладает полупроводниковыми свойствами; атомы углерода образуют скелет с одинарными и тройными связями	Кристаллический, черный, с большой плотностью; молекулы могут содержать C_{60} и C_{70} и представляют собой полую сферическую структуру; грани, образующие поверхность молекул, представляют собой пяти- и шестичленные циклы

При изучении органической химии мы столкнулись с подобным явлением, которое называется *изомерией* – существование веществ одинакового состава и разной структуры, а следовательно, и с различными свойствами.

Выполните!

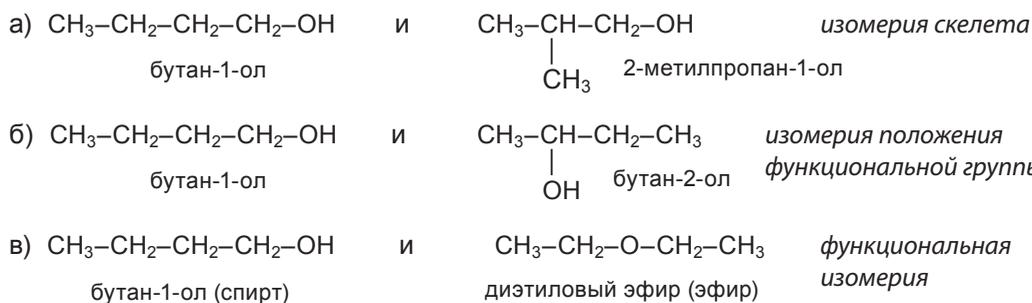
Напишите изомеры алкана состава C_7H_{16} и назовите их.

Явление *изомерии*, как и явление *гомологии*, объясняет причины теоретически безграничного многообразия *органических веществ*. При повторении (смотри с. 8, раздел «Гомология и изомерия») были показаны основные типы изомерии: а) *скелета*, б) *положения*, в) *функциональная*.

Для алканов характерна изомерия углеродного скелета. С увеличением количества атомов углерода увеличивается количество существующих изомеров. Таким образом, для вещества состава C_4H_{10} существует 2 изомера, для C_7H_{16} – 9 изомеров, а для $C_{10}H_{22}$ – 75 изомеров и т. д.

Для непредельных углеводородов характерны 3 типа изомерии: углеродного скелета, положения кратной связи (двойной или тройной) и функциональная (например, алкадиены изомерны алкинам, алкены – циклоалканам).

Такие же типы изомерии характерны и для спиртов. Например:



ОЦЕНИВАНИЕ

- Приведите 2-3 физических свойства аллотропных модификаций фосфора.
- Опишите 2-3 области применения аллотропных модификаций кислорода.
- Напишите эссе о значении аллотропных видоизменений углерода.
- Для данных веществ напишите структурные формулы и сгруппируйте изомеры. К какому типу изомерии они относятся?
 а) 2-метилгексан; б) 3-метилпентан; в) 3-этилгексан; г) 2, 2-диметилгексан; д) гептан.
- Какие из утверждений верны для вещества $CH_3-CH_2-CH_2-C\equiv CH$?
 а) называется *пент-1-ин*;
 б) является изомером бутана;
 в) является гомологом ацетилена;
 г) обесцвечивает бромную воду.

- Напишите структурные формулы 2-х изомеров состава C_5H_8 , которые отвечают следующим требованиям: один из них применяется в производстве изопренового каучука, другой при гидрировании образует пентан. Назовите их по систематической номенклатуре.
- Напишите структурные формулы карбонильных изомеров состава C_4H_8O и назовите их по систематической номенклатуре. Выделите вещества, вступающие в реакцию «серебряного зеркала», напишите уравнения реакций и назовите полученные вещества.

8.1.5. Типы реакций в органической и неорганической химии

Единство мира химических веществ отражает не только состав, строение веществ, но и их свойства, которые они проявляют, участвуя в химических реакциях. Изучая закономерности протекания химических реакций, мы познакомились с классификацией химических реакций, усвоили понятия *реагент*, *продукт реакции*, *стехиометрический коэффициент*, *уравнение реакции*.

В то же время, мы определили критерии классификации реакций в органической и неорганической химии: по количеству и составу реагентов и продуктов реакции, по тепловому эффекту, по степени окисления и по направлению протекания реакций (схема 8.4).



Существует другой тип классификации реакций, основанный на природе реагентов. Например, реакции, идущие с участием ионов, являются *ионными*, а реакции с участием радикалов называются *радикальными*.

ОЦЕНИВАНИЕ

- Дайте определение реакции соединения и приведите 2 примера данного типа реакций из органической и неорганической химии.
- Дайте определение реакции разложения. Укажите примеры применения реакций данного типа в промышленности:
а) получение кислорода; б) получение негашеной извести; в) получение водорода.
- Приведите по одному примеру химической реакции между органическими веществами:
а) реакция дегидрирования;
б) реакция гидрирования.

Знаете ли вы?

Если атомы водорода в молекуле этилена заменить фтором, образуется тетрафторэтилен. При его полимеризации $n\text{CF}_2=\text{CF}_2 \rightarrow (-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n$, образуется политетрафторэтилен, названный *тефлоном*. Тефлон обладает высокой химической устойчивостью, не горит, не реагирует с кислотами, щелочами и даже царской водкой. Его применяют в производстве химических аппаратов, работающих в агрессивных средах, для изготовления к ним запасных частей, которые не требуют смазки. Металлическая посуда и поверхность утюга покрыты пленкой из тефлона. В сковороде с таким же покрытием пища не подгорает. Тефлон признан пластмассой будущего.

- Приведите по одному примеру реакций замещения из органической и неорганической химии. Чем отличаются и чем схожи эти реакции?
- Перепишите в тетрадь и заполните таблицу:

Схема	Пример	Тип реакции
1) неметалл + металл = соль		
2) соль = оксид металла + оксид неметалла		
3) соль ₁ + металл ₂ = соль ₂ + металл ₁		
4) кислота + основание = соль + вода		



Работа в группе

Используя схему 8.4, приведите по одному примеру из органической и неорганической химии для каждого типа химических реакций.

8.1.6. Применение органических и неорганических веществ

Изучая свойства органических и неорганических веществ, мы познакомились и с областями их применения. Подтверждая слова М. Ломоносова о том, что «широко химия распространяет свои руки в дела человеческие», можем определить области применения химических веществ: питание, медицина, строительство, техника и пр.

Общеизвестно, что в питании человека отсутствие витаминов А, С, D, Е и др. провоцирует хрупкость костей, ослабление иммунной системы, анемию, туберкулез, канцерогенные (онкологические) заболевания и т. д.

Современные медикаменты оказывают воздействие, фиксируясь на рецепторах (специфических белках на поверхности мембран больших клеток) для ингибирования определенного химического процесса. Обычно натуральные вещества (такие, как гормоны) взаимодействуют с рецепторами и вызывают изменения внутри клетки, воздействуя таким образом на процессы в организме. Лекарственный препарат замещает рецептор таким образом, что действие естественных веществ – передатчиков – прекращается. Например, *антибиотики* (пенициллин) препятствуют развитию бактерий, а *снотворные* и *седативные* препараты (барбитал, нитрозепаи) оказывают успокоительное и снотворное действие.

Анестетики (N_2O , C_3H_6) – это вещества, которые вызывают потерю сознания, чувствительности и способности двигаться и используются в хирургии при проведении анестезии.

Крайне важным сектором является производство пластических материалов и специальных полимеров. Основные требования к пластмассам, используемым в воздушной и космической промышленности – чтобы они были устойчивы к высоким и низким температурам, не горели, не производили дым. Для пассажирских кабин авиалайнеров используют ламинаты из эпоксидной или фенолформальдегидной смолы, усиленные стекловолокном и покрытые тонким слоем металла для лучшей огнеупорности. При строительстве космических кораблей используют многослойные пластины из графита, эпоксидной смолы, бора, алюминия, которые устойчивы к повышенным температурам.

В химической промышленности пластические материалы используют с самыми разными целями. Химические реакторы делают из ус-

Знаете ли вы?

Серебро применяют в медицине с древних времен для лечения различных заболеваний, благодаря антимикробному действию. В медицинской практике применяют раствор нитрата серебра и коллоидный раствор серебра – колларгол и протаргол. Последние используют в виде растворов и мазей для лечения дыхательных путей, обработки инфицированных ран и для приготовления глазных капель и пр.

тойчивого к химическим воздействиям полипропилена и полиэстера, усиленного стекловолокном, имеющие минимальную мощность 48 т и диаметр 3 м. Кевлар – это волокнистый материал, созданный из макромолекулярных цепей полипарафенилен-терефаламида и обладающий твердостью в 5 раз большей, чем свинец, но в то же время более легкий.

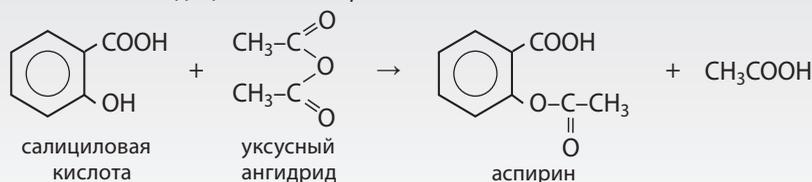
Хорошо известно значение химических соединений для строительства. Так например, гашеная известь ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), алебастр ($2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) широко применяются как строительные материалы. Также в строительстве применяют цемент (Ca_3SiO_5 , Ca_2SiO_4 , $\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2$ и др.) и бетон (смесь цемента с песком и гравием). Таким образом, сегодня невозможно представить жизнь человека без химии и без материалов, полученных с помощью химических технологий.

Выполните!

Назовите другие области применения органических и неорганических веществ.

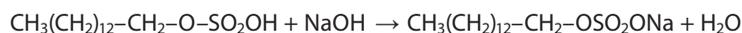
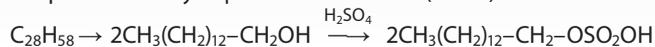
ОЦЕНИВАНИЕ

1. При взаимодействии салициловой кислоты с уксусным ангидридом образуется соединение, известное в медицине как *аспирин*:



Сколько аспирина можно получить из салициловой кислоты массой 96,5 кг? Для чего применяют аспирин?

2. Сколько мыла можно получить из парафина массой 400 т согласно схеме: парафин → высший спирт → алкилсульфо кислота → соль (мыло)?



3. Лимонную кислоту получают в промышленности при ферментации раствора глюкозы согласно схеме:



Какую массу лимонной кислоты можно получить из раствора массой 400 кг, массовая доля глюкозы в котором равна 15%, если массовая доля выхода продукта реакции составляет 60% от теоретически возможного?

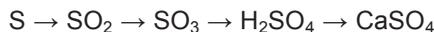
4. Клубеньковые бактерии в течение одного года могут связать азот массой до 400 кг с поверхности в 1 га. Какую массу аммиачной селитры необходимо внести в почву, чтобы обеспечить 400 кг азота?
5. Человеческому организму требуется 0,7 г кальция в день. Эта потребность может быть обеспечена употреблением молока. Массовая доля кальция в коровьем молоке составляет 0,13%, а в козьем – 0,14%. Какую массу молока необходимо ввести в рацион молодого человека/ девушки (17 лет), чтобы обеспечить организм необходимым количеством кальция?

8.2. Генетическая связь в органической и неорганической химии

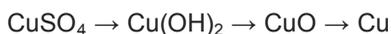
Напомним, что между неорганическими веществами – простыми и сложными (оксиды, кислоты, основания и соли) – существует генетическая связь, которая объясняет возможность их взаимного превращения. Так например, кальций как простое вещество (металл) при взаимодействии с кислородом образует оксид кальция, который, в свою очередь, при взаимодействии с водой образует гидроксид кальция. Гидроксид кальция при взаимодействии с кислотой образует соль. Все эти превращения можно представить в виде схемы:



Конечный продукт, соль – сульфат кальция CaSO_4 , может быть получен и другим путем, начиная с неметалла (например, с серы) по схеме:



В итоге, одну и ту же соль можно получить несколькими путями. Известны и обратные превращения, когда из соли или других классов неорганических веществ можно получить простое вещество. Например, сульфат меди может превратиться в медь по схеме:



Таким образом, генетическую связь между неорганическими веществами можно изобразить схемами взаимосвязи основных классов неорганических веществ, из которых можно вывести химические свойства этих классов.

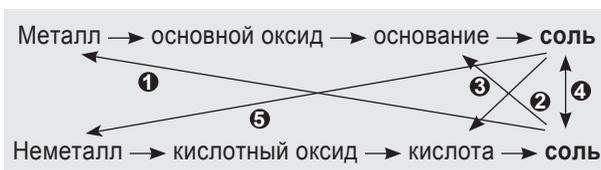
Выполните!

Используя приведенные схемы, приведите химические свойства для любого: а) оксида, б) основания, в) кислоты.

Химические свойства оксидов



Химические свойства солей



Химические свойства кислот



Химические свойства оснований

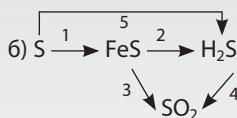
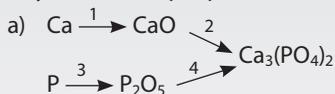


Также напомним, что и между классами органических веществ существует генетическая связь. В связи с этим можно привести пример генетической связи между разными типами углеводородов. Так, при помощи дегидрирования алканов можно получить этиленовые, диеновые, ацетиленовые углеводороды. И наоборот, все ненасыщенные углеводороды при гидрировании можно превратить в алканы.

Другой тип превращений можно продемонстрировать на примере аренов. Ацетиленовые углеводороды при тримеризации образуют ароматические углеводороды (например, из ацетилена образуется бензол). Также при дегидрировании циклоалканов получают ароматические углеводороды (бензол) и др. Обобщенная схема генетических связей, которая содержит различные типы углеводородов и большинство классов органических веществ, приведена на странице 12.

ОЦЕНИВАНИЕ

1. Осуществите превращения:



После изучения данной главы вы будете способны:

- представлять взаимосвязь химии с областями жизнедеятельности человека;
- оценивать роль химии в здоровом питании, применении и хранении медикаментов, средств гигиены, косметики и пр.
- оценивать роль химии в улучшении качества жизни.

9.1. Химия в повседневной жизни

Известно, что каждый раз, когда человечество открывает и осваивает новые химические процессы, резко возрастает и качество жизни. Таким образом, как только наши предки научились разводить огонь, им больше не были страшны холода. Они научились использовать огонь для приготовления пищи в глиняной посуде, начали использовать продукты, которые до этого и пробовать не стали бы. Как только освоили секреты плавления железа, люди начали изготавливать различные орудия труда и оружие. При всем этом, до конца XIX века химические технологии развивались медленно, так как еще не существовало химической теории, которая определяла бы, как может быть получено вещество с необходимыми свойствами.

В конце XIX века стала бурно развиваться металлургия: люди смогли получить сталь, плавить медь, цинк, свинец и другие металлы. В этот период получило развитие производство стекла и строительных материалов. Появились первые заводы, на которых производили мыло, стеарин, анилиновые красители, отравы для грызунов, некоторые простые лекарства.

С момента открытия и применения Периодического закона стало возможным прогнозирование свойств неорганических веществ.

Знание структуры органических соединений сделало возможным разработку методов синтеза. Была создана физическая химия, с помощью которой специалисты научились пред-

сказывать направление и условия протекания химических реакций, рассчитывать выход продуктов реакции.

Массовое производство одних веществ определило получение других. Так, производство стали привело к синтезу аммиака, что позволило получать дешевую азотную кислоту, которая обусловила синтез анилина и анилиновых красителей.

В конце XX века многие предметы и материалы, полученные химическим путем, настолько прочно вошли в нашу жизнь, что мы сегодня уже не представляем, как жили бы без бумаги, волокон, красителей, пластмасс, каучука и полиуретана, без моющих средств (шампуня, мыла, стирального порошка) и т. д. Что было бы, если бы не существовали современные транспортные средства, которые тоже в той или иной степени являются продуктами химической промышленности, появившиеся в XX веке?

Что было бы, если бы химия не предоставила сельскому хозяйству минеральные удобрения и продукты для борьбы с вредителями; какой была бы медицина без лекарств, человеческое общество – без

Знаете ли вы?

Согласно статистическим данным в 2013 году мировое производство полимеров составило 245 млн. тонн.

Наиболее востребованными (по доле в мировом производстве) являются: полиэтилен (29%), полипропилен (19%), поливинилхлорид (11%), полистирол (6,5%). Основные сферы потребления полимеров: упаковка (40%), строительство (21%), автомобилестроение (8%), электроника (5%).

одежды и тепла? Можно предположить, что не будь всего этого, население земного шара было бы не таким многочисленным, а жизнь без продуктов химического производства – менее комфортной.

ОЦЕНИВАНИЕ

1. Приведите примеры 3-4 областей деятельности человека, где химия играет ключевую роль.
2. Назовите не менее 5-ти металлов, играющих важную биологическую роль для человека.
3. Назовите 5 неметаллов, составляющих основу группы «элементы жизни».
4. Назовите 3-4 химических вещества, самых опасных для человека (его жизни и здоровья). Каким образом они оказывают свое действие на организм человека?
5. Какие самые распространенные загрязнители окружающей среды в вашем родном городе/селе? Как они влияют на качество жизни человека? Укажите срочные меры, которые необходимо предпринять для решения экологических проблем в вашей местности.



Работа в группе

6. Обсудите в группах вопросы о положительном и отрицательном влиянии химии на:
 - а) окружающую среду;
 - б) жизнь;
 - в) здоровье.
7. Объясните (на конкретных примерах), как в будущем вы сможете использовать знания, полученные на уроках химии.

9.2. Химия и пищевые продукты

Вы уже знаете, что в живых клетках идет непрерывный процесс: в нее «входят и выходят» различные химические вещества. Необходимые вещества клетка получает благодаря питанию. Молекулы, которые поступают в организм с пищей, являются соединениями со сложной структурой, такими как белки, жиры и углеводы. Эти соединения претерпевают многочисленные химические превращения, и в результате большие молекулы распадаются на маленькие типа CO_2 и H_2O . В живых организмах также действуют ферменты, направляющие реакции расщепления – катаболические реакции (от греческого *catabole* – «разрушение», «разбрасывание»).

Разрушая белки, жиры и углеводы, клетка освобождает *внутреннюю* энергию химических связей. Для того чтобы освободить эту энергию, клетка сначала должна ее получить.

Жиры, наравне с белками и углеводами, составляют основу питания человека и являются самыми эффективными источниками энергии: 1 г жира при полном окислении в клетках человека выделяет 9,5 ккал (40 кДж) энергии, почти в два раза больше, чем белки и углеводы (для сравнения: 1 г бензина при сжигании дает 42 кДж, 1 г сухого дерева – 15 кДж).

Жиры находятся почти во всех пищевых продуктах.

Углеводы (самое важное соединение – глюкоза) содержатся в хлебе, овощах, фруктах и т. д. При окислении 1 г глюкозы или 1 г сахарозы выделяется 16 кДж энергии.

Белки необходимы человеку в первую очередь как источник аминокислот. Попадая в организм человека, белки расщепляются на множество *аминокислот* (*маленьких строительных блоков*). В дальнейшем клетка собирает их заново, формируя белки, необходимые организму.

Современные пищевые продукты содержат десятки пищевых добавок (красителей, эмульгаторов, ароматизаторов, консервантов и стабилизаторов), признанных международными организациями токсичными или канцерогенными. Согласно докладом международных организаций, смертность, обусловленная употреблением продуктов, обогащенных искусственными веществами, стоит на 2 месте после употребления наркотиков, некоторых медикаментов и дорожно-транспортных происшествий.

Знаете ли вы?

Самым известным сладким веществом является сахароза. В наши дни 2/3 мирового производства (160 миллионов тонн) приходится на производство сахара из тростника, в то время как из сахарной свеклы производят 35 миллионов тонн сахара. Годовой урожай сахарного тростника составляет 1 миллиард тонн. Фруктоза – самое сладкое вещество, получаемое из натурального сахара, оно в 1,7 раза слаще сахарозы. Глюкоза в 1,3 раза слаще обычного сахара. Если в молекуле сахарозы три гидроксогруппы заменить на хлор, получится вещество в 2 000 раз слаще сахара. Лактоза, содержащаяся в молоке (4-5%), в 3 раза менее сладкая, чем сахароза.

Длительное употребление пищевых продуктов с синтетическими добавками разрушает иммунную систему (она начинает в избытке производить антитела, используя их против собственного организма) и вызывает серию злокачественных и доброкачественных опухолей. Что это за добавки?

Красители: E 102 (особо вреден); E 110, E 120, E 124 (розовый пищевой краситель, который вызывает опухоль щитовидной железы), E 621.

Токсичные добавки: E 220, E 221, E 222, E 223, E 224 (вызывает опухоль пищеварительного тракта); E 338, E 339, E 340, E 341, E 407, E 450, E 461, E 463, E 465, E 466 (вызывает заболевания кожи); E 230, E 231, E 232, E 233 (нейтрализует витамин B₁₂ в организме); E 200 (провоцирует рост холестерина); E 320, E 321 – антиоксиданты маргарина (атакуют нервную систему); E 311, E 312 (провоцируют заболевания ротовой полости).

Канцерогенные добавки: E 330 (лимонная кислота, как и ее соли (цитраты), – самые опасные канцерогенные добавки); E 123, E 131, E 142, E 211 (очень вреден), E 213, E 214, E 215, E 216, E 217, E 230, E 631 (глутамат натрия), E 239.

Пользуясь специальными исследованиями, потребителям рекомендуется не использовать названные добавки во избежание негативных последствий. Отметим также, что продолжительное потребление пищевых продуктов и косметических средств с добавками опасны для здоровья.

ОЦЕНИВАНИЕ

1. Приведите классы природных соединений, употребляемых человеком с пищей.
2. Назовите продукты, наиболее богатые жирами.
3. Назовите продукты, наиболее богатые углеводами.
4. В каких продуктах содержатся белки?
5. Назовите 4-5 витаминов, изученных ранее. Какова их роль в жизни человека?
6. Назовите продукты, наиболее богатые следующими химическими элементами:
а) кальцием; б) железом; в) калием.
Какова роль этих элементов для организма человека?
7. Что собой представляет интоксикация нитратами? Назовите 3-4 овоща, произрастаемых на территории Республики Молдова, которые могут содержать нитраты. Назовите симптомы отравления нитратами.
8. Железо поступает в организм с продуктами питания. Назовите 3-4 продукта питания, наиболее богатых железом. Какова роль железа для организма человека?
9. Ежедневная потребность организма в фосфоре составляет около 800 г. К продуктам, наиболее богатым фосфором, можно отнести мясо, рыбу, молоко и молочные продукты, яйца и др. Рассчитайте количество (г) мяса и яиц для ежедневного рациона питания, чтобы обеспечить суточную норму в фосфоре, если известно, что содержание фосфора в мясе и яйцах соответственно равны – 160 мг/100 г и 100 мг/100 г.



Работа в группе

10. Изучите надписи на упаковках приобретенных пищевых продуктов:
а) жевательная резинка; б) прохладительные напитки; в) конфеты.
Определите состав каждого из них. Какой заменитель сахара, придающий им сладкий вкус, в них содержится?
Какую окраску имеют данные продукты?
Предскажите негативное влияние одного из компонентов на организм человека.

С древности люди использовали различные травы для лечения некоторых заболеваний. Но только в XX веке эти лекарственные вещества были изучены как химические соединения, которые лечат то или иное заболевание. Известно, что одни и те же вещества могут быть как ядом, так и лекарством, в зависимости от принимаемой дозы: в малых количествах вещество лечит, в больших количествах становится вредным для организма (*Парацельс*).

Антибиотики – это лекарства, предотвращающие развитие бактерий или уничтожающие их. В зависимости от строения, антибиотики по-разному атакуют бактерии. Пенициллин воздействует на внешнюю оболочку бактерий. Стрептомицин разрушает клеточную мембрану, покрывающую цитоплазму. Тетрациклин действует непосредственно на ядро. Сульфаниламиды излечивают воспалительные процессы, сопутствующие гриппу, дифтерии, пневмонии, дезинтерии. Механизм действия всех сульфаниламидов основан на структурной схожести с фолиевой кислотой, синтезируемой многими бактериями.

Анальгетики, жаропонижающие, противовоспалительные средства. По химическому строению эти вещества можно разделить на производные салициловой кислоты (аспирин, парацетамол, салицилат натрия) и пирозалона (амидопирин, анальгин, антипирин). Высокие дозы салицилатов могут вызвать аллергические реакции, ускоряют процессы расщепления белков и жиров, нарушают слух. Высокая температура тела является защитной реакцией организма. Ее следует сбивать только при значениях выше 38 °С.

Снотворные и успокоительные лекарства – это химические вещества, оказывающие угнетающее действие на центральную нервную систему. Их используют для того, чтобы вызвать сон (гипнотический эффект). В малых дозах они оказывают успокаивающее действие (седативный эффект). Эти лекарства являются наркотиками, их длительное использование вызывает зависимость. Существуют препараты с продолжительным действием (барбитал, фенобарбитал), среднего действия (нитразепам, барбамил), краткого действия (никсирон, гексабарбитал).

Даже малые дозы барбитуратов замедляют скорость моторных и психических реакций организма на внешние факторы. Эти вещества инактивируют действие других лекарств и понижают температуру тела. Их употребление возможно только по назначению врача!

Анестетики – это группа химических веществ, которые вызывают потерю сознания и обездвиживают. Без них не были бы возможны хирургические операции. Чаще всего используют оксид азота (I) (N_2O) и циклопропан (C_3H_6). Будучи газами, анестетики применяют в смеси с кислородом (20%) в аппаратах, которые позволяют точно дозировать смесь и удалять выдыхаемые газы.

Аллопатические лекарства по свойствам, концентрации и способу приема, действуют на болезнь антагонистически, нейтрализуя ее последствия как противоядие. Аллопатический метод применяют также в: *фитотерапии* (использование только лекарственных растений); *ароматерапии* (использование летучих масел); *опотерапии* (использование тканей и органов животных).

Гомеопатические лекарства назначают в крайне малых дозах. Гомеопатия «пробуждает» и стимулирует собственные защитные свойства организма и реакции, подавленные заболеванием. Использование натуральных веществ в сильно разбавленном виде исключает аллергические реакции и непереносимость.

Любое вещество до того, как стать лекарственным препаратом, проходит долгий путь исследования. Биологи и медики изучают, не является ли вещество ядовитым, не наносит ли вред организму. А химики должны найти оптимальный путь получения этого вещества.

Синтез одного лекарственного вещества зачастую состоит из множества этапов и может обходиться очень дорого.

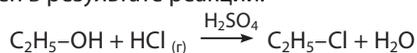
Знаете ли вы?

Соединения серы могут считаться лекарственными веществами. Тиосульфат натрия ($Na_2S_2O_3$) является антидотом для тяжелых металлов (свинец, медь, ртуть), попадающих в организм. Он способствует детоксикации, активизируя антитоксические функции печени. Пудра из серы является основой мазей, используемых для лечения заболеваний кожи (экзема, грибковые заболевания). Глауберова соль $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ является мочегонным средством.

Фармацевтическая промышленность выполняет задачу обеспечения качества лекарства, что подразумевает целый ряд мер. Их главной целью является содействие защите общественного здоровья путем разработки общепризнанных норм, адресованных для использования специалистами.

ОЦЕНИВАНИЕ

1. Выясните состав имеющихся в вашем доме медицинских препаратов. Какое фармакологическое действие они оказывают на организм человека?
2. Приведите и охарактеризуйте элементы и витамины, оказывающие положительное воздействие на работу зрительных органов.
3. Выясните в аптеке по месту жительства, какие медицинские препараты содержат железо. Как вы это сделаете? Какова роль железа для организма беременной женщины?
4. Фенолфталеин применяют как слабительное средство и как кислотно-основной индикатор. Он представляет собой бесцветные кристаллы, растворимые в спирте. В щелочной среде (рН=8,4) он приобретает малиновую окраску (*Фенолфталеиновый в щелочах малиновый*). Определите молекулярную формулу фенолфталеина, если известен его состав: 75,471% С; 4,4025% Н; 20,126% О и молекулярная масса, равная 318 г/моль.
5. Сахарозу применяют в фармакологии для приготовления сиропов и инвертного сахара (продукта гидролиза сахарозы), употребляемого для укрепления организма и повышения метаболической активности. 1) Напишите уравнение реакции отщепления воды от молекул глюкозы и фруктозы с образованием молекулы сахарозы. 2) Объясните, почему сахароза не является восстанавливающим сахаром. 3) Кратко изложите, почему инвертный сахар обладает восстановительными свойствами.
6. Хлороформ (СНCl₃), жидкость с характерным запахом, является первым анестетиком, применяемым в медицине (1848). Напишите уравнение реакции получения хлороформа из метана и укажите условия ее протекания.
7. Эфедрин является медикаментом, полученным из растений рода *Ephedra*, используемым в Древней Греции и Китае. Он применяется для стабилизации артериального давления, как отхаркивающее средство, для лечения аллергических заболеваний; он также является стимулятором центральной нервной системы. Химическое название эфедрина: 1-фенил-2-метиламино-пропан-1-ол. а) Напишите структурную формулу эфедрина; б) Назовите функциональные группы, входящие в состав молекулы эфедрина; в) Напишите по два уравнения реакций, характеризующих каждую функциональную группу в приведенной молекуле эфедрина.
8. Келен (хлорэтан), применяемый в медицине как анестетик локального действия (наружного применения), может быть получен в результате реакции:



- а) Рассчитайте объем газообразного хлороводорода (н. у.), необходимый для взаимодействия с раствором этанола массой 184 г, массовая доля спирта в котором составляет 96%.
- б) Напишите уравнение реакции получения этанола из алкена (1) и из альдегида (2).

9.4. Химия и гигиенические и косметические средства

Химия помогает нам правильно выбрать в повседневной жизни косметические и гигиенические средства.

Самый простой способ очищения кожи и волос – мытье водой с *мылом* или современными косметическими продуктами – *шампунями*. Основная характеристика любого моющего средства – щелочность. Чем больше щелочная реакция мыла или шампуня – тем лучше очищается кожа от жира, но в то же время щелочные растворы сушат кожу, повреждают волосы. Поэтому целью химиков и косметологов является решение сложной проблемы – получить эффективные моющие средства, но в то же время избежать повреждения кожи и волос.

Для правильного использования моющих средств необходимо учитывать показатель рН. С этим химическим показателем мы встречаемся постоянно: при использовании шампуней, стиральных порошков, бальзамов для волос.

Физиологи доказали, что слой кожи, благодаря водорастворимым веществам, содержащимся в нем, имеет рН 5,5. Действие сильно щелочных моющих средств меняет нормальное значение рН кожи. Вот почему на этикетках шампуней указано значение рН (примерно 5,5).

Ферменты, содержащиеся в моющих средствах, являются природными катализаторами биохимических реакций, протекающих в живых организмах. Задача ферментов – химически разрушить вещества, загрязняющие кожу, в том числе и кератин. Вещества, участвующие в расщеплении кератина, называются кератолиты. Такими свойствами обладают сливы, папайя, соки и т. д.

Основой состава *помад* являются натуральные воски или его синтетические аналоги. Они относятся к классу жиров и представляют собой эфиры высших жирных кислот и спиртов. Помада может иметь различный состав: в одном случае основой может служить пчелиный воск (его основной компонент – эфир пальмитиновой кислоты $C_{15}H_{31}COOH$ и мирицилового спирта $C_{30}H_{61}OH$), в другом случае – синтетический эфир пальмитиновой кислоты и лаурилового спирта $C_{12}H_{25}OH$.

В состав препаратов современной декоративной косметики (*помада, тушь, тональный крем*) входят соединения, обладающие слабым противовоспалительным действием, и консерванты, которые действуют на кожу как витамины.

Основными компонентами, входящими в состав *зубных паст*, являются: антисептик; соли, содержащие фтор и кальций. Некоторые содержат абразивные или обезболивающие вещества. В качестве абразивных компонентов зубных паст используют фосфат кальция.

Для детей с молочными зубами и взрослых с поврежденными зубами целесообразно применять пасты в виде геля. Для того чтобы зубная паста лучше пенилась и сохраняла влажность, в ее состав вводят многоатомные спирты – сорбитол, глицерол, полиэтиленгликоль.

В качестве антикариесных компонентов зубных паст используют: фториды натрия, олова, кальция, монофторфосфат натрия Na_2PO_3F .

Кремы для ухода за кожей представляют собой коллоидные системы – эмульсии. Для их стабилизации используют эмульгаторы. Компоненты масляных или жирных кремов обладают свойством восполнять потери жира кожей и защищать кожу от вредных атмосферных воздействий. Как и шампуни, кремы должны иметь рН между 5 и 6 (слабокислая среда). В качестве эмульгаторов в состав кремов входят производные этиленгликоля $HOCH_2-CH_2OH$, спиртов, кислот, а также продуктов конденсации многоатомных спиртов и жирных кислот (например, лауриновой и масляной кислот).

Структура, свойства и значение чистящих и моющих средств были раскрыты в теме «Жиры». Вспомните моющее действие мыла и синтетических стиральных порошков.

ОЦЕНИВАНИЕ

1. Изучите используемые дома виды мыла, шампуни и моющие средства. Выясните состав каждого из них.
2. Известно, что остатки пищи в полости рта могут стать причиной возникновения кариеса. Объясните, почему углеводы (не только сахар, а и белый хлеб, печенье) представляют опасность для зубов.

Выполните!

Вспомните, что такое рН? Как можно его определить?

Выполните!

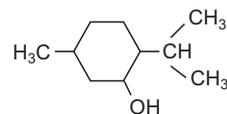
Напишите уравнения реакций получения основных компонентов помад, указанных в тексте.

Знаете ли вы?

Ржавчину можно удалить лимонной кислотой. Масло (свежее пятно) легко можно удалить бензином или зубной пастой.

Кофе, морковный, вишневый соки обесцвечиваются под воздействием отбеливателей. Пятна от морковного сока «выцветают на солнце», потому как в этом соке содержится много каротина, который, будучи природным красителем, легко обесцвечивается под воздействием УФ-лучей. Пятна йода можно удалить сублимацией при нагревании.

3. Ментол представляет собой экстракт мятного масла и является антисептиком, применяемым для ароматизации (отдушки) косметических продуктов, таких как зубная паста и крем для бритья. Структурная формула ментола следующая:

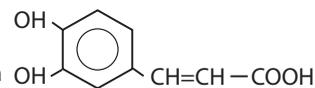


Напишите уравнения реакций ментола с: а) натрием; б) уксусной кислотой.

4. Даны следующие вещества:

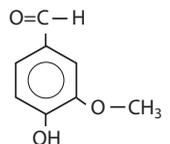
1) бензойная кислота C_6H_5-COOH
(содержится в зубной пасте)

2) кофеиновая кислота
(в бактериостатиках)



3) пальмитиновая кислота
(содержится в помаде)

4) ванилин
(в парфюмерных и кондитерских изделиях)



Необходимо: а) указать функциональные группы в составе каждого соединения; б) определить класс (классы), к которому они относятся; в) написать по одному характерному уравнению реакций.

5. Для профилактики кариеса стоматологи рекомендуют использовать ежегодно 1,5 г активного фтора в виде зубной пасты, содержащей ионы фтора, которые могут вступать в реакции ионного обмена. Сколько тюбиков зубной пасты массой 75 г понадобится для получения указанной массы фтора, если на тюбике пасты написано «Содержание активного фтора 0,15%»? Какая масса монофторфосфата натрия содержится в этом тюбике?

9.5. Химия и качество жизни

Современная химия представляет собой фундаментальную систему знаний, основанную на богатом экспериментальном материале и четких теоретических принципах.

Химия занимает центральное место среди наук о природе и предоставляет широкие возможности для творчества. Часть из миллионов неорганических и органических веществ (кислород, вода, белки, жиры, углеводы, нефть, золото и т. д.) природа предоставляет нам в готовом виде, другие (асфальт или синтетические волокна) были получены человеком путем незначительного изменения природных веществ. Но большую часть веществ составляют искусственно синтезированные.

Химия уникальна еще и потому, что не только изучает природные вещества, но и сама создает новые объекты исследования. Химики могут не только изменять свойства природных веществ, но и создавать новые вещества с необходимыми свойствами.

Наблюдения химиков, знания о веществах и их превращениях накапливались человечеством на протяжении тысячелетий. Главной проблемой практической химии всегда было использование веществ во благо человека. Сегодня существование человечества невозможно себе представить без химии, без того многообразия продуктов, которые получают с помощью химических технологий.

Таким образом, и после завершения образования и вступления во взрослую социальную жизнь, химия будет повсюду сопровождать вас. Эта наука предлагает нам средства для борьбы с вредными насекомыми, спасает нас от опасных заболеваний, предоставляя эффективные лекарства. Благодаря исследованиям в области химии у нас есть удобрения, пестициды, необходимые для обработки почвы, выращивания фруктов и овощей; мы имеем широкую гамму синтетических текстильных материалов для изготовления предметов современной одежды. Блага, принесенные химией, неоспоримы, она облегчает нам жизнь «умными» электронными машинами, предлагает нам элегантные часы, работающие на микроскопических

аккумуляторах. В то же время мы не можем не отметить вредные последствия избыточного или неразумного использования химических веществ.

Изучая химию, мы определили важные области нашей жизни, в которых использование химических веществ неизбежно. В предыдущих параграфах мы рассматривали проблемы употребления здоровой пищи и рационального (сбалансированного) питания.

В повседневной жизни в процессе ухода за кожей и волосами мы используем различные косметические продукты, при создании которых применялись познания о химических свойствах белков и аминокислот.

Трудно представить, как бы мы сделали в доме ремонт без помощи химии и химических процессов. Основные компоненты строительных работ – гашеная известь ($\text{Ca}(\text{OH})_2$); масляные краски, содержащие смесь пигментов, например оксида титана (IV) с льняным маслом (триглицериды ненасыщенных карбоксильных кислот типа линолевой). Другие строительные материалы – гипс и цемент, а также бетон.

Современные дома обогревают природным газом (метан, этан, пропан, бутан).

Население нашей планеты озабочено проблемами экологии, качества продуктов питания, воды и воздуха. В последнее время растет спрос на экологически чистые сельскохозяйственные продукты, выращенные без минеральных удобрений и пестицидов.

Действительно ли так опасны пестициды? И можно ли полностью от них отказаться? Они приносят пользу людям, если те знают безопасные химические средства, знают, как их правильно дозировать и как заменять один препарат другим.

Известны эффективные средства борьбы с вредителями сельскохозяйственных культур. Например, картофель, предназначенный для хранения, обрабатывают 40%-ным раствором формальдегида для защиты от грибковых заболеваний. Для обработки складов, где хранят семена, овощи и фрукты, используют пары дихлорэтана и бромметана. Для дезинфекции подвалов, складов используют оксид серы (IV). Для защиты фруктов от плесени и гниения используют бутиламин.

Можно привести еще тысячи примеров, показывающих вклад химии в повышение качества жизни.

Вам, дорогие учащиеся, остается использовать достижения современной химии во благо человека, среды, в которой живете, и устойчивого развития общества.

ОЦЕНИВАНИЕ

1. Назовите самые важные вещества или продукты, применяемые в быту или встречающиеся в природе.
2. Приведите примеры смесей, используемых в строительстве или в сельском хозяйстве (для увеличения урожайности).
3. Приведите несколько примеров солей, используемых в домашнем хозяйстве или на производствах в местности вашего проживания.
4. Органическое стекло (*полиметилметакрилат*) используют в радио- и электротехнике как строительный и декоративный материал, как изоляционный материал в строительстве низковольтных установок. Напишите уравнения реакции полимеризации метилметакрилата $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOCH}_3$. Рассчитайте массовые доли углерода, водорода и кислорода в молекуле мономера.



Работа в группе

5. Разработайте несколько презентаций для учащихся младших классов (5-6-х классов) о роли химии в защите окружающей среды и в обеспечении высокого качества жизни.
6. Изучите природные богатства родного края; разработайте и предложите открытие собственной «фабрики». Что можно использовать в качестве сырья для вашего производства? В каких отраслях хозяйства можно использовать вашу продукцию?

Растворимость кислот, оснований, солей в воде

Ионы	H ⁺	K ⁺	Li ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Cr ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Hg ²⁺	Ag ⁺
OH ⁻	–	Р	Р	Р	М	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	–	–
NO ₃ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
SO ₄ ²⁻	Р	Р	Р	Н	М	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	М
I ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	–	Р	Р	Н	Р	М	Н
Br ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	М	Н
Cl ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Н
SO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	М	М	Р	Р	М	–	Н	Н	–	Н	–	Н	Н	Н	–	–	Н
PO ₄ ³⁻	Р	Р	Н	Н	Н	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
F ⁻	Р	Р	Р	М	М	Р	Р	М	М	Р	М	М	М	М	Р	Р	М	М	Н	Р
CH ₃ COO ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
CO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Н	Н	Р	Р	Н	–	Н	Н	–	Н	–	Н	Н	Н	–	–	Н
S ²⁻	Р	Р	Р	–	–	Р	Р	–	–	Н	Н	–	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
SiO ₃ ²⁻	Н	Р	Р	Н	Н	Р	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–

«Р» – растворимо, «Н» – нерастворимо, «М» – малорастворимо, «–» – в водных растворах не существует.

Константы диссоциации некоторых кислот и оснований

Кислота	Химическая формула	Константа диссоциации, t = 25 °С
Азотистая	HNO ₂	6,9 · 10 ⁻⁴
Циановодородная (синильная)	HCN	5,0 · 10 ⁻¹⁰
Фтороводородная	HF	6,2 · 10 ⁻⁴
Уксусная	CH ₃ COOH	1,74 · 10 ⁻⁵
Аминоуксусная	NH ₂ CH ₂ COOH	1,7 · 10 ⁻¹⁰
Бензойная	C ₆ H ₅ COOH	6,3 · 10 ⁻⁵
Карболовая (фенол)	C ₆ H ₅ OH	1,8 · 10 ⁻⁴
Муравьиная	HCOOH	1,0 · 10 ⁻¹⁰

Основание, неорганическое или органическое	Химическая формула	Константа диссоциации, t = 25 °С
Гидроксид аммония	NH ₄ OH	1,76 · 10 ⁻⁵
Гидроксид бария	Ba(OH) ₂	2,3 · 10 ⁻¹
Гидроксид кальция	Ca(OH) ₂	4,0 · 10 ⁻²
Метиламин	CH ₃ NH ₂ + H ₂ O	4,6 · 10 ⁻³
Диметиламин	(CH ₃) ₂ NH + H ₂ O	5,4 · 10 ⁻⁴
Диэтиламин	(C ₂ H ₅) ₂ NH + H ₂ O	1,2 · 10 ⁻³
Анилин	C ₆ H ₅ NH ₂ + H ₂ O	4,3 · 10 ⁻¹⁰

Произведения растворимости некоторых труднорастворимых соединений, t = 25 °С

МФ	ПР
AgBr	5,3 · 10 ⁻¹³
AgCN	1,4 · 10 ⁻¹⁶
Ag ₂ CO ₃	1,2 · 10 ⁻¹²
AgCl	1,78 · 10 ⁻¹⁰
Ag ₂ Cr ₂ O ₇	1 · 10 ⁻¹⁰
AgI	8,3 · 10 ⁻¹⁷
Ag ₃ PO ₄	1,3 · 10 ⁻²⁰
Ag ₂ S	2 · 10 ⁻⁵⁶
Al(OH) ₃	1 · 10 ⁻³²
AlPO ₄	5,75 · 10 ⁻¹⁹
As ₂ S ₃	4 · 10 ⁻²⁹
BaCO ₃	4 · 10 ⁻¹⁰
BaC ₂ O ₄	1,1 · 10 ⁻⁷
BaCrO ₄	1,2 · 10 ⁻¹⁰
Ba(OH) ₂	5 · 10 ⁻³
BaSO ₄	1,1 · 10 ⁻¹⁰
CaCO ₃	3,8 · 10 ⁻⁹

МФ	ПР
CaC ₂ O ₄	2,3 · 10 ⁻⁹
CaCrO ₄	7,1 · 10 ⁻⁴
Ca(OH) ₂	5,5 · 10 ⁻⁶
CaSO ₄	2,5 · 10 ⁻⁵
CdCO ₃	1 · 10 ⁻¹²
CdC ₂ O ₄	1,5 · 10 ⁻⁸
Cd(OH) ₂	5,9 · 10 ⁻¹⁵
Cr(OH) ₃	6,3 · 10 ⁻³¹
CuCO ₃	2,3 · 10 ⁻¹⁰
CuCO ₃	2,3 · 10 ⁻¹⁰
CuBr	4,1 · 10 ⁻⁸
CuCl	1,2 · 10 ⁻⁶
CuI	1,1 · 10 ⁻¹²
Cu(OH) ₂	2,2 · 10 ⁻²⁰
CuS	6,3 · 10 ⁻³⁶
Fe(OH) ₂	8,0 · 10 ⁻¹⁶

МФ	ПР
Fe(OH) ₃	6,3 · 10 ⁻³⁸
FeS	5 · 10 ⁻¹⁸
Hg ₂ CO ₃	8,9 · 10 ⁻¹⁷
Hg ₂ Cl ₂	1,3 · 10 ⁻¹⁸
Hg ₂ I ₂	4,5 · 10 ⁻²⁹
Hg(OH) ₂	1 · 10 ⁻²⁶
HgS	4 · 10 ⁻⁵³
Hg ₂ S	1 · 10 ⁻⁴⁷
MgCO ₃	2,1 · 10 ⁻⁵
MgC ₂ O ₄	8,5 · 10 ⁻⁵
MgNH ₄ PO ₄	2,5 · 10 ⁻¹³
Mg(OH) ₂	6 · 10 ⁻¹⁰
MnCO ₃	1,8 · 10 ⁻¹¹
Mn(OH) ₂	1,9 · 10 ⁻¹³
NiCO ₃	1,3 · 10 ⁻⁷
Ni(OH) ₂	2 · 10 ⁻¹⁵
NiS	1 · 10 ⁻²⁴

МФ	ПР
PbBr ₂	9,1 · 10 ⁻⁶
PbCO ₃	7,5 · 10 ⁻¹⁴
PbC ₂ O ₄	4,8 · 10 ⁻¹⁰
PbCl ₂	1,6 · 10 ⁻⁵
PbCrO ₄	1,8 · 10 ⁻¹⁴
PbI ₂	1,1 · 10 ⁻⁹
Pb(OH) ₂	5 · 10 ⁻¹⁶
PbS	2,5 · 10 ⁻²⁷
PbSO ₄	1,6 · 10 ⁻⁸
SrCO ₃	1,1 · 10 ⁻¹⁰
SrC ₂ O ₄	1,6 · 10 ⁻⁷
SrCrO ₄	3,6 · 10 ⁻⁵
SrSO ₄	3,2 · 10 ⁻⁷
ZnCO ₃	1,45 · 10 ⁻¹¹
ZnC ₂ O ₄	2,75 · 10 ⁻⁸
Zn(OH) ₂	1,2 · 10 ⁻¹⁷
ZnS	1,6 · 10 ⁻²⁴

МФ – молекулярная формула; ПР – произведение растворимости.