Министерство сельского хозяйства Российской Федерации
ФГБОУ ВО Иркутский государственный аграрный
университет им. А.А.Ежевского

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН
ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ

Сертификат: 0341BE0F0000AEF1994783B067B4B3C28D
Владелец: Дмитриев Николай Николаевич
Действителен: с 16.12.2021 до 16.03.2023

А.К. Подшивалова

Химия

Учебное пособие
для бакалавров очной, заочной форм обучения
направления подготовки 35.03.01 Лесное дело

Молодежный 2020

УДК 546 + 547] (075.8)
П 449

Печатается по решению научно-методического совета Иркутского государственного аграрного университета им. А.А. Ежевского; протокол № № 4 от 25 мая 2020 года

Подшивалова А.К.

Химия: учебное пособие по дисциплине «Химия» для бакалавров очной, заочной форм обучения направления подгот. 35.03.01 Лесное дело / А.К. Подшивалова; Иркут. гос. аграр. ун-т им. А.А. Ежевского. Молодежный: Изд-во ИрГАУ, 2020. - 383 с.

Рецензенты:

Цырендоржиева И.П., кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории галогенорганических соединений Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН

БуторинаН.В., кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической, органической и биологической химии ФГБОУ ВО «Иркутский государственный аграрный университет им. А.А. Ежевского»

© ФГБОУ ВО Иркутский государственный аграрный университет им. А.А. Ежевского, 2020

© А. К. Подшивалова. 2020

Оглавление

Введение 8

Программа курса «Химия» 10

Глава 1. Химический зквивалент

- Химический эквивалент простого вещества или элемента в составе сложного вещества 20
- Химический эквивалент сложного вещества 22
- Закон эквивалентов 24
- *Контроль усвоения темы* 27

Глава 2. Основы термодинамики химических процессов

- Понятие химической термодинамики 29
- Внутренняя энергия системы 30
- Энтальпия системы 32
- Энтропия системы 38
- Энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал) 40
- *Контроль усвоения темы* 46

Глава 3. Скорость химических реакций

- Понятие скорости химической реакции 48
- Влияние концентраций реагирующих веществ на скорость химической реакции 49
- Молекулярность и порядок химических реакций 51
- Влияние температуры на скорость химической

реакции 57
- *Контроль усвоения темы* 60

Глава 4. **Химическое равновесие**
- Понятие химического равновесия 63
- Константа химического равновесия 64
- Смещение химического равновесия 65
- *Контроль усвоения темы* 68

Глава 5. **Растворы**
5.1. Электролитическая диссоциация кислот, оснований и солей в водных растворах
- Классификация дисперсных систем 69
- Природа процессов растворения 71
- Теория электролитической диссоциации веществ в водных растворах 77
- Электролитическая диссоциация кислот, оснований и солей в водных растворах 81
- Влияние различных факторов на степень электролитической диссоциации 84
- Ионообменные реакции 85
- Водородный показатель водных растворов pH 86
- Произведение растворимости 91
- *Контроль усвоения темы* 94

5.2. **Гидролиз солей**
- Соли, подвергающиеся гидролизу 98
- Запись процессов гидролиза. Характер среды в растворах солей, подвергающихся гидролизу 99
- Влияние факторов на процессы гидролиза 103
- *Контроль усвоения темы* 107

5.3. Приготовление растворов заданной концентрации. Основные типы расчетных задач

- Основные понятия и определения 110
- Способы выражения состава растворов 113
- Расчеты с использованием понятия «растворимость» 117
- Приготовление раствора путем смешения вещества и растворителя 118
- Приготовление раствора заданной концентрации путем разбавления исходного 121
- Правило смешения 124
- Пересчет концентраций 127
- *Контроль усвоения темы* 129

Глава 6. Окислительно-восстановительные реакции

6.1. Основные понятия 131

- Важнейшие окислители и восстановители 133
- Химический эквивалент окислителя или восстановителя 134
- Метод электронного баланса 135
- Типы окислительно-восстановительных реакций 137
- Окислительно-восстановительные потенциалы 138
- *Контроль усвоения темы* 142

6.2. Взаимодействие кислот с металлами

- Общие положения 144
- Взаимодействие с металлами кислот, обладающих слабо выраженными окислительными свойствами 148

- Взаимодействие с металлами кислот, обладающих ярко выраженными окислительными свойствами 150
- Взаимодействие металлов с «царской водкой» 156
- *Контроль усвоения темы* 158

Глава 7 . Основные классы неорганических соединений

- Оксиды 159
- Кислоты 160
- Основания 165
- Соли 166
- Способность веществ взаимодействовать между собой 170
- Химические свойства оксидов 171
- Химические свойства кислот 175
- Химические свойства оснований 177
- Химические свойства солей 179
- *Контроль усвоения темы* 183

Глава 8. Комплексные соединения

- Химическая связь в комплексных соединениях 184
- Электролитическая диссоциация комплексных соединений 186
- Номенклатура комплексных соединений 188
- *Контроль усвоения темы* 190

Глава 9. Теоретические основы органической химии

- Классификация органических соединений 192
- *Контроль усвоения темы*

- Основы номенклатуры органических соединений 198
- *Контроль усвоения темы* 218

- Изомерия органических соединений 220
- *Контроль усвоения темы* 236

- Химические связи. Электронные эффекты в органических молекулах 238

- Окисление и восстановление органических соединений 249
- *Контроль зианий по теме «Теоретические основы органической химии»* 265
- **Лабораторный практикум**
- Лабораторная работа №1. Спирты. Фенолы 270
- Лабораторная работа №2. Карбонильные соединения 278
- Лабораторная работа №3. Карбоновые кислоты 285
- Лабораторная работа №4. Гидроксикислоты 294
- Лабораторная работа №5. Амины 301
- Лабораторная работа №6. Сложные эфиры. Жиры 303
- Лабораторная работа №7. Углеводы 308
- Лабораторная работа №8. Амиды кислот. Мочевина 319
- Лабораторная работа №9. Аминокислоты. Белки 321

Рекомендации по выполнению контрольной работы 331

Таблица заданий для контрольной работы 333

Задания для контрольной работы 334

Рекомендуемая литература 381

Введение

Тенденция к снижению доли аудиторных занятий в процессе обучения создает необходимость разработки методических материалов, позволяющих оптимизировать самостоятельную работу студентов. Именно поэтому данное учебно-методическое пособие включает:

- учебный материал, который студентам трудно самостоятельно выделить из объема учебника и систематизировать (разд. 5.3, 6.2, главы 7, 8;), либо представляющий наибольшую сложность в изучении (глава 1,глава 2; глава 9);
- теоретический материал, предваряющий разделы лабораторного практикума, способствующий лучшему осмыслению результатов лабораторных опытов;
- в пособии содержатся примеры решения расчетных задач, вызывающих наибольшее затруднение у студентов;
- значительный объем заданий для самостоятельной работы по основным разделам дисциплины способствует эффективному контролю уровня знаний студентов.

Очевидно, что наиболее актуальными вышеуказанные составляющие являются для студентов заочной и дистанционной форм обучения, которые сталкиваются с затруднениями в обеспеченности учебниками и консультационными услугами; с другой стороны, структура и содержание методической работы призваны способствовать повышению эффективности самостоятельной работы студентов очной формы обучения.

Требования к уровню освоения дисциплины «Химия»

Учебно-методическое пособие составлено на основе Федеральных государственных образовательных стандартов высшего образования по направлению подготовки **35.03.01 Лесное дело**, в сооответствии с которыми выпускник должен обладать следующими **компетенциями:**

ОПК-1 - способен решать типовые задачи профессиональной деятельности на основе знаний основных законов математических, естественнонаучных и общепрофессиональных дисциплин с применением информационно-коммуникационных технологий.

ПРОГРАММА КУРСА «ХИМИЯ»

Ч.1. Неорганическая химия

Развитие **атомно-молекулярного учения** в химии. Основные понятия: атом; молекула; относительная атомная и относительная молекулярная масса. Моль как единица количества вещества. Молярная масса.

Важнейшие **химические законы.** Закон эквивалентов. Эквивалент простого и сложного вещества. Закон сохранения массы веществ, его значение в химии. Взаимосвязь между массой и энергией по А. Эйнштейну. Закон постоянства состава вещества; дальтониды, бертоллиды. Закон Авогадро; следствие из закона Авогадро.

Основные этапы развития представлений о **строении атома.** Квантово-механическая модель состояния электрона в атоме. Электронные и электроннографические формулы атомов элементов. Принцип Паули. Правило Хунда. Строение ядра атома. Изотопы. Применение изотопов в биологии.

Периодический закон и периодическая система элементов Д.И. Менделеева. Взаимосвязь между строением атома и структурой периодической системы. Элементы главных и побочных подгрупп. Изменение наиболее важных свойств элементов (электроотрицательность, металлические и неметаллические свойства, окислительно-восстановительные характеристики) в периодах и группах периодической системы. Характеристика элемента по положению в периодической системе.

Химическая связь как способ взаимодействия атомов между собой, зависимость от электронного строения атомов.

Ковалентная химическая связь. Типы (полярная, неполярная), механизмы с позиций метода валентных связей и молекулярных орбиталей (обменный, донорно-акцепторный). Важнейшие характеристики (длина связи; прочность; кратность; полярность). Зависимость между полярностью связи и реакционной способностью соединения. Свойства соединений с ковалентным типом связи.

Ионная связь как предельный случай ковалентной полярной связи. Свойства соединений с ионным типом связи. Валентность и степень окисления атомов элементов.

Металлическая связь. Свойства металлов, обусловленные особенностями металлической связи.

Межмолекулярное взаимодействие. Водородная связь как важнейший тип межмолекулярного взаимодействия, ее природа. Структуры веществ, обусловленные наличием водородных связей. Влияние на свойства соединений. Биологическая роль водородных связей. Силы Ван-дер-Ваальса.

Комплементарность биополимеров.

Химическая связь в комплексных (координационных) соединениях. Состав комплексных соединений. Типичные комплексообразователи и лиганды. Координационное число комплексообразователя, его зависимость от заряда комплексообразователя и характеристик лигандов. Классификация и номенклатура комплексных соединений. Электролитическая диссоциация.

Изомерия. Биологическая роль комплексных соединений.

Термодинамика и кинетика протекания химических процессов. Внутренняя энергия и энтальпия вещества. Тепловые эффекты химических реакций. Закон Гесса. Понятие об энтропии. Движущие силы химического процесса. Направление самопроизвольного протекания химических реакций. Энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал). Понятие об энтропии. Термодинамические расчеты.

Классификация реакций в химической кинетике. Гомо - и гетерогенные реакции. Скорость химической реакции, зависимость от концентрации реагирующих веществ, температуры. Влияние природы реагирующих веществ. Катализ. Катализаторы, их роль в химической реакции. Гомогенный и гетерогенный катализ. Автокатализ. Ферменты как биологические катализаторы.

Обратимые и необратимые химические реакции. Химическое равновесие. Смещение равновесия (принцип Ле - Шателье-Брауна.

Растворы. Истинные растворы. Классификация. Вода как универсальный растворитель. Теория электролитической диссоциации кислот, оснований и солей в водных растворах. Степень электролитической диссоциации. Константа диссоциации.

Ионное произведение воды. Водородный показатель (pH) водных растворов. Значение pH для характеристики природных растворов. Методы определения pH. Гидролиз солей. Степень гидролиза. Константа гидролиза. Процессы гидролиза в природе.

Растворимость. Зависимость растворимости от факторов.

Тепловые эффекты при растворении.

Концентрация раствора. Важнейшие способы выражения состава растворов (массовая доля; молярная; моляльная; нормальная). Расчеты по приготовлению растворов заданной концентрации.

Осмос. Осмотическое давление. Изотонические растворы. Осмос в биологических системах. Обратный осмос, его применение.

Давление пара над растворами. Температуры кипения и отвердевания растворов. Эбуллиоскопическая и криоскопическая константы.

Окислительно-восстановительные реакции. Степень окисления. Важнейшие окислители и восстановители. Классификация окислительно-восстановительных реакций. Правила подбора стехиометрических коэффициентов.

Окислительно-восстановительные потенциалы. Связь энергии Гиббса с электродным потенциалом. Водородный электрод. Ряд стандартных электродных потенциалов. Диффузионный и мембранный потенциалы, их биологическое значение.

Сравнительная характеристика металлов исходя из их положения в ряду напряжений. Взаимодействие кислот с металлами. Особенности окислительных свойств азотной и серной кислот.

Ч.2. Органическая химия

Органическая химия, ее роль в современном естествознании. Взаимосвязь органической химии с другими естест-

венными науками. Особенности органических соединений, их многообразие, роль в живой природе и практической деятельности человека. Основные этапы развития органической химии. Природные источники органических соединений.

Классификация органических соединений (исходя из строения и состава). Устойчивость циклов (теория Байера). Гомологические ряды. Функциональные группы.

Теория строения органических соединений А.М. Бутлерова. Изомерия, ее виды: структурная, пространственная. Оптическая изомерия, ее значение для биологически активных соединений. Энантиомеры. Диастереомеры. Рацематы. Асимметрический синтез. Таутомерия, ее виды.

Номенклатура органических соединений, ее виды. Основы систематической номенклатуры IUPAC (заместительный вариант).

Природа химической связи в органических соединениях. Гибридизация электронных орбиталей. σ- и π- связи, их сравнительная характеристика. Одинарные, кратные связи. Влияние типа связи на свойства соединений. Типы разрыва связей.

Классификация органических реакций. Реакции замещения, присоединения, отщепления, изомеризации. Классификация реакций по механизму: ионные (нуклеофильные, электрофильные), радикальные. Нуклеофильные, электрофильные реагенты; свободные радикалы.

Электронные эффекты в органической химии. Поляриза-

ция связей. Индуктивный эффект. Мезомерный эффект. Виды сопряжения. Ароматичность органических соединений (правило Хюккеля). Правила ориентации в бензольном ядре.

Окисление и восстановление органических соединений. Понятие окисления и восстановления; окислительные и восстановительные реагенты. Последовательность превращений углеводородов при окислении. Особенности окисления углеводородов (алканов, алкенов, алкинов), спиртов (первичных, вторичных, третичных), оксосоединений (альдегидов, кетонов), карбоновых кислот, аминов.

Кислотность и основность органических соединений.

Углеводороды, их классификация на основе типа гибридизации атома углерода. ***Предельные улеводороды*** (алканы), их строение, характерные химические свойства. Нахождение в природе. Циклоалканы; напряженность в цикле (теория Байера).

Непредельные углеводороды (алкены; алкины). Строение. Характерные химические свойства. Основные способы получения. Алкадиены, особенности свойств. Каучуки. Пластмассы.

Ароматические углеводороды (арены). Условие ароматичности (правило Хюккеля). Бензол. Строение. Особенности химических свойств. Важнейшие гомологи бензола (толуол, ксилол). Важнейшие производные бензола (фенолы, анилин, бензойная, салициловая кислоты). Проявление мезомерного эффекта в указанных соединениях.

Гидроксипроизводные углеводородов. ***Спирты.*** Класси-

фикация. Строение. Основные способы получения. Физические и химические свойства предельных одноатомных спиртов. Многоатомные спирты: особенности свойств; важнейшие пред- ставители: глицерин, этиленгликоль. Непредельные спирты.

Простые эфиры. Получение. Физические и химические свойства. Важнейшие представители. Распространение в природе. Тиоэфиры.

Фенолы. Классификация. Взаимное влияние групп в молеку- лах фенолов. Крезолы. Пикриновая кислота. Двухатомные и трехатомные фенолы. Нафтолы.

Ароматические спирты. Фенолформальдегидные смолы.

Амины. Классификация. Получение. Физические и химические свойства. Четвертичные аммониевые основания. ***Ароматические амины***. Анилин; особенности свойств как следствие мезомерного эффекта.

Оксосоединения. Альдегиды. Кетоны. Сравнительная характеристика химической активности альдегидов и кетонов. Физические и химические свойства. Важнейшие представители: формальдегид, уксусный альдегид, ацетон, бензальдегид.

Карбоновые кислоты. Классификация. Электронное строение. ***Предельные одноосновные карбоновые кислоты:*** основные способы получения; физические и химические свойства; важнейшие представители. Образование ангидридов, галогенангидридов, амидов кислот. Особенности свойств муравьиной кислоты.

Двухосновные карбоновые кислоты. Важнейшие представители: щавелевая, малоновая, янтарная, глутаровая, адипиновая. Зависимость химических свойств от длины углеводородной цепи. ***Непредельные кислоты***: фумаровая, малеиновая, сорбиновая, ак- риловая, метакриловая; органическое стекло. ***Ароматические кислоты***: бензойная, фталевые.

Гидроксикислоты (оксикислоты). Важнейшие представители: молочная, яблочная, винная, лимонная. Особенности физических и химических свойств. Лактиды. Лактоны. ***Оксокислоты****:* глиоксалевая, пировиноградная, ацетоуксусная, щавелевоуксусная, β- кетоглутаровая кислоты. ***Фенолкарбоновые*** кислоты: салициловая, галловая. Биологическая роль.

Сложные эфиры. Получение. Физические и химические свойства. Применение. ***Ангидриды*** карбоновых кислот. ***Галогенангидриды***. Амиды карбоновых кислот. ***Мочевина,*** ее получение и свойства. ***Нитрилы.***

Липиды. Классификация. ***Простые липиды (жиры).*** Строение. Номенклатура. Классификация. Физические свойства. Гидролиз жиров. Гидрогенизация жиров. Прогоркание жиров. Аналитические характеристики жиров. *Воски.*

Сложные липиды. Фосфатиды: лецитины, кефалины, серин- фосфатиды. Цереброзиды. Биологическая роль сложных липидов.

Мыла и детергенты. Мыла, получение, строение, свойства. Детергенты, строение, свойства. Моющее действие. Поверхностно- активные вещества, особенности строения и свойств.

Углеводы. Классификация. ***Моносахариды.*** D- и L-ряды. Важнейшие альдопентозы (рибоза, 2-дезоксирибоза, ксилоза), альдогексозы (глюкоза, манноза, галактоза), кетозы (фруктоза). Таутомерные превращения. Важнейшие свойства моносахаридов на примере глюкозы. Простые и сложные эфиры; гликозиды.

Дисахариды. Важнейшие представители (мальтоза, лактоза, целлобиоза, сахароза); строение, свойства. Восстанавливающие и невосстанавливающие дисахариды.

***Полисахариды*:** крахмал, гликоген, целлюлоза. Строение. Свойства. Природный синтез и биологическая роль. Понятие о фотосинтезе.

Аминокислоты. Классификация. Способы получения. Физические свойства. Особенности химических свойств. Образование амидных связей.

Белки. Аминокислоты, входящие в состав белков. Классификация. Заменимые и незаменимые аминокислоты. Пептидные связи; первичная структура белка. Водородные связи; вторичная, третичная, четвертичная структуры белков. Типы связей (амидные, дисульфидные, гидрофобные, водородные, ионные). Проблема синтеза и использования искусственных белков.

Гетероциклические соединения. Классификация. Условие ароматичности (правило Хюккеля). Критерии кислотно-основных свойств. ***Пятичленные*** гетероциклы с одним гетероатомом (пиррол, фуран, тиофен) и двумя гетероатомами (имидазол). ***Шестичленные*** гетероциклы с одним гетероатомом

(пиридин) и двумя гетероатомами (пиримидин). ***Пиримидиновые основания***: урацил, тимин,цитозин. Конденсированные гетероциклические соединения. Индол. Пурин. ***Пуриновые основания*** (аденин, гуанин). Мочевая кислота.

Нуклеиновые кислоты. Состав. Нуклеозиды. Нуклеотиды. Строение нуклеиновых кислот. Нуклеопротеиды. Биологическая роль нуклеиновых кислот.

Методы выделения и очистки органических соединений. Фильтрование. Кристаллизация. Перегонка. Возгонка. Экстракция. Хроматография на бумаге. Тонкослойная, колоночная, газовая хроматографии. Электрофорез. Методы идентификации. Элементный анализ. Масс-спектрометрия. Ядерный магнитный резонанс. Дифракционные методы. ИК- и УФ-спектроскопии.

Химия и окружающая среда. Проблема взаимодействия человека с окружающей средой. Круговорот веществ и энергии в биосфере. Основные источники загрязнения окружающей среды. Виды биологически активных веществ, используемых в сельском хозяйстве. Предельно допустимые нормы содержания вредных веществ в атмосфере. Принципиальные направления снижения техногенного воздействия на природу и человека.

Методы борьбы с загрязнением окружающей среды. Безотходные технологии и замкнутые технологические циклы. Создание системы переработки отходов. Очистка сточных вод. Очистка газовых выбросов.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Глава 1. Химический эквивалент

Понятие эквивалента введено в химию для сопоставления соединительной способности различных элементов. Изучая весовые количества элементов в различных соединениях (1803 г), Дальтон ввел в химию понятие о соединительных весах элементов, впоследствии названных эквивалентами.

Химический эквивалент простого вещества или химического элемента в составе сложного вещества

Эквивалентом простого вещества или химического элемента в составе сложного вещества называют такое его количество, которое присоединяет 1 моль атомов водорода (1,008 г), замещает 1 моль атомов водорода или соответствует 1 моль атомов водорода в химической реакции (для *кислотно-основных* взаимодействий).

Для *окислительно-восстановительных* реакций эквивалент окислителя или восстановителя соответствует количеству вещества, присоединяющему (окислитель) или отдающему (восстановитель) 1 моль электронов (см. гл. 6).

Эквиваленты химических элементов могут быть найдены:

1. по химическому составу соединения с водородом (метод прямого определения);

по химическому составу соединения с другим элементом, эквивалент которого известен (косвенный метод)

2. по реакциям замещения (метод вытеснения водорода).

Например, в HCI один моль атомов хлора соединен с одним моль атомов водорода, следовательно, эквивалент хлора равен 1 моль. В H_2S один моль атомов серы соединен с двумя моль атомов водорода, следовательно, эквивалент серы равен 0,5.

В **ZnO** один моль атомов цинка соединен с одним моль атомов кислорода, отсюда, его эквивалент одинаков с эквивалентом кислорода и равен 0,5.

Третий метод определения эквивалента будет применен в данной лабораторной работе.

Молярная масса химического эквивалента обозначается **M1/z** и выражается в г/моль(экв), где **z** - ***число эквивалентности***, равное числу эквивалентов вещества, содержащихся в 1 моль этого вещества.

Так, молярные массы эквивалентов элементов:

M1/z(H) = 1 г/моль(экв), M1/z (O) = 8 г/моль(экв),

M1/z (CI)= 35,5 г/моль(экв) M1/z (S) = 16 г/моль(экв),

M1/z (Zn) = 32,7 г/моль(экв) в приведенных выше примерах.

В математической форме связь молярной массы эквивалента (М-экв) с молярной массой (М) химического элемента определяется отношением:

$$\mathbf{M1/z} = \frac{\mathbf{M}}{\mathbf{z}}$$

где z = 1, 2, 3 …- степень окисления элемента.

Химический эквивалент сложного вещества

Эквивалентом сложного вещества называется такое его количество, которое взаимодействует с 1 моль эквивалента водорода или 1 моль эквивалента любого другого вещества в химической реакции.

- **Кислоты**

Молярная масса эквивалента кислоты равна ее молярной массе, деленной на ***основность*** кислоты, которая определяется:

а) числом атомов водорода, способных замещаться на ионы металлов (если расчет выполняется исходя из формулы кислоты);

б) числом атомов водорода, которые замещаются на атомы металла в *данной реакции* (если расчет выполняется исходя из конкретной реакции). Так, максимальная основность ортофосфорной кислоты H_3PO_4 равна 3. Но в реакциях образования кислых солей K_2HPO_4 и KH_2PO_4 основность кислоты равна, соответственно, 2 и 1, поскольку происходит неполное замещение атомов водорода на атомы металла.

$$\mathbf{M1/z(кислоты)} = \frac{\mathbf{M\,(кислоты)}}{\mathbf{основность\ кислоты}}$$

- **Основания**

Молярная масса эквивалента основания равна молярной массе основания, деленной на ***кислотность*** основания, которая определяется:

а) числом групп OH^-, способных замещаться на ионы кислотных остатков (если расчет выполняется исходя из формулы основания);

б) числом групп OH^-, которые замещаются на ионы кислотных остатков в *данной реакции* (если расчет выполняется исходя из конкретной реакции). Так, максимальная кислотность $Al(OH)_3$ равна 3. Но в реакциях образования основных солей $Al(OH)(NO_3)_2$ $Al(OH)_2(NO_3)$ кислотность равна, соответственно, 2 и 1, поскольку происходит неполное замещение групп OH^- на кислотные остатки.

$$\textbf{M1/z (основания)} = \frac{\textbf{M (основания)}}{\textbf{кислотность осн-я}}$$

- **Соли**

Молярная масса эквивалента соли равна молярной массе этой соли, деленной на произведение числа атомов металла (или катиона NH_4^+) на валентность металла. Расчетная формула эквивалента солей:

$$\textbf{M1/z (соли)} = \frac{\textbf{M (соли)}}{\textbf{Число ат. металла} \cdot \textbf{степ. окисл. металла}}$$

Например, молярная масса эквивалента хлорида натрия NaCl равна 58,5 г/моль(экв) (произведение числа атомов Na на его валентность равно 1), хлорида кальция $CaCl_2$ равна 55,5 г/моль(экв) (произведение числа атомов Ca на его валентность равно 2),

молярная масса сульфата алюминия $Al_2(SO_4)_3$ равна 57 г/моль(экв) (произведение числа атомов Al на его валентность равно 6).

- **Оксиды**

Молярная масса эквивалента оксида равна молярной массе оксида, деленной на произведение числа атомов элемента, образующего оксид, на его валентность.

$$\textbf{М-экв(оксида)} = \frac{\textbf{М(оксида)}}{\textbf{Число ат. элемента} \cdot \textbf{степ. окисл. элемента}}$$

Например, молярная масса эквивалента хлорида натрия P_2O_5 равна 14,2 г/моль(экв) (произведение числа атомов фосфора на его валентность равно 10), оксида кальция CaO равно 28,0 г/моль(экв) (произведение числа атомов Ca на его валентность равно 2).

Закон эквивалентов

Элементы соединяются друг с другом в количествах, пропорциональных их эквивалентам. Это положение известно как закон эквивалентов. Согласно закону эквивалентов **все вещества взаимодействуют между собой в массовых количествах, пропорциональных их эквивалентным массам,** математическое выражение этого закона:

$$\frac{\mathbf{m_1}}{\mathbf{m_2}} = \frac{\mathbf{M1/z_1}}{\mathbf{M1/z_2}}$$

где m_1 и m_2 - массы веществ, вступивших в реакцию,

$M1/z_1$ и $M1/z_2$– молярные массы эквивалентов веществ.

Такое соотношение означает: для того, чтобы вещества реагировали между собой без остатка, их нужно брать в эквивалентных массах (или объемах). Если вещества газообразные (или одно из веществ газообразное), то в выражении закона эквивалентов вместо значений массы веществ удобнее использовать объемы веществ. Используя закон Авогадро (второе следствие), согласно которому 1 моль любого газа при нормальных условиях (температуре 0^0С (или 273 К) и давлении 760 мм рт. ст.) занимают объем 22,4 л, получаем, что 1 моль газообразного водорода (H_2) занимает объем 22,4 л, а эквивалент водорода (1 моль атомарного водорода), составляя 1/2 моля H_2, занимает объем 11,2 л.

Формула закона эквивалентов тогда имеет следующий вид:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{V1/z_1}{V1/z_2}$$

V- объем газообразного вещества,

V1/z - эквивалентный объем газообразного вещества

Применяя закон эквивалентов для вычисления эквивалентных масс сложных соединений (кислот, оснований, солей), участвующих в реакции, необходимо учитывать состав образующихся продуктов реакции. Как было указано выше, в некоторых реакциях с участием кислот и оснований замещаются не все атомы водорода в кислоте или гидроксогруппы (ОН) в основаниях, а образуются кислые или основные соли. В этом случае при расчете молярных масс эквивалентов учитываются только замещенные H^+ или $^-$ОН. Так, в реакции:

$H_2SO_4 + NaOH = NaHSO_4 + H_2O$

H_2SO_4 реагирует с 1 молекулой NaOH, образуя гидросульфат натрия, в 1 моль кислоты замещается лишь 1 моль атомов водорода. Молярная масса эквивалента серной кислоты в этом случае будет равна ее молярной массе, деленной на число вытесненных атомов водорода, т.е. на 1. $M1/z(H_2SO_4) = M(H_2SO_4)/1 = 98$ г/моль(экв).

В реакции $H_2SO_4 + 2\ NaOH = Na_2SO_4 + 2\ H_2O$

H_2SO_4 реагирует с 2 моль NaOH, образуя сульфат натрия, в 1 моль кислоты замещается уже 2 моль атомов водорода. Молярная масса эквивалента серной кислоты в этом случае будет равна ее молярной массе, деленной на число вытесненных атомов водорода, т.е. на 2. $M1/z(H_2SO_4) = M(H_2SO_4)/2 = 49$ г/моль(экв).

Контроль усвоения темы

1. Определение эквивалента, фактора эквивалентности, молярной массы эквивалента. В каких единицах выражается молярная масса эквивалента?

2. Как рассчитываются молярные массы эквивалентов простых веществ и эквивалентов химических элементов в составе сложных веществ?

3. Молярная масса эквивалента какого элемента равна 1г/моль-экв?

4. Определить молярные массы эквивалентов металла и серы, если 3,24 г металла образуют 3,48 г оксида и 3,72 г сульфида.

5. Рассчитать молярные массы эквивалентов следующих веществ: магния, гидроксида магния, сульфата магния.

6. Вычислить молярную массу эквивалента элемента, оксид которого содержит 22,2% кислорода.

7. Что такое эквивалентный объем газа?

8. Вычислить атомную массу двухвалентного металла и определить, какой это металл, если 8,34 г металла взаимодействуют с 0,680 л кислорода (н.у.).

9. Привести расчетную формулу молярной массы эквивалента кислот. Определить молярную массу эквивалента сероводородной, азотной кислот.

10. Для растворения 16,8 г металла потребовалось 14,7 г серной кислоты. Определить молярную массу эквивалента металла и объем выделившегося водорода (н.у.).

11. Чему равна молярная масса эквивалента ортофосфорной кислоты, если 1 моль H_3PO_4 прореагировал с 2 моль КОН?

12. Написать выражение закона эквивалентов.

13. На восстановление 1,80 г оксида металла израсходовано 883 мл водорода, измеренного при нормальных условиях. Вычислить молярные массы эквивалентов оксида и металла.

14. Привести расчетную формулу молярной массы эквивалента соли. Определить молярную массу эквивалента карбоната натрия.

15. Какой объем кислорода (н.у.) потребуется для реакции с 15 г элемента, молярная масса эквивалента которого равна 3 г/моль(экв)?

16. Привести расчетную формулу молярной массы эквивалента оснований. Определить молярную массу эквивалента гидроксида свинца (IV).

Глава 2. Основы термодинамики химических процессов

Понятие химической термодинамики

Химическая термодинамика - одна из наиболее важных научных дисциплин, которая позволяет осмыслить такие глобальные проблемы, как формирование Вселенной, основы мироздания, оценить устойчивость макро- и микросистем, предсказать вероятность и направление протекания природных и промышленных процессов. Термодинамика изучает:

- ❖ переход энергии из одного вида в другой, от одной части системы к другой;
- ❖ энергетические эффекты, сопровождающие химические и физические процессы;
- ❖ возможность и направление самопроизвольного протекания процессов.

Системой называют тело или группу тел, отделенных от окружающей среды воображаемой или реальной границей раздела. В зависимости от способности системы к обмену энергией и веществом с окружающей средой, различают три типа систем:

- изолированная
- открытая
- закрытая

В ***изолированной*** системе *отсутствует* обмен и энергией и веществом с окружающей средой. В ***открытой*** системе возможен обмен и энергией и веществом. В ***закрытой*** системе возможен обмен энергией и невозможен обмен веществом.

Состояние системы и изменение ее свойств определяется *термодинамическими параметрами* – давлением (**P**), *концентрацией* (**C**), температурой (**T**), объемом (**V**), *массой* (**m**), а также *характеристическими функциями состояния или так называемыми* **термодинамическими потенциалами – внутренней энергией (U), энтальпией (H), энтропией (S), энергией Гиббса (G).**

По изменению этих свойств системы можно судить об **энергетике** процессов. При этом характеристические функции состояния зависят только от **начального** и **конечного** состояния системы, а не от пути, или способа, которым это состояние достигнуто.

Внутренняя энергия системы

Энергетический эффект химической реакции возникает за счет изменения в системе **внутренней энергии U**. *Внутренняя* энергия ***U*** – это ***запас энергии системы***, слагающийся из кинетической энергии движения составляющих ее частиц и потенциальной энергии их взаимодействия.

Абсолютное значение внутренней энергии определить невозможно**.** Можно определить только ***изменение*** внутренней энергии при переходе системы из одного состояния в другое.

Если в ходе химической реакции *теплота поглощается* (*эндотермические реакции*), то внутренняя энергия системы возрастает (**ΔU > 0**), если *теплота выделяется* в окружающую среду (*экзотермические реакции*), в этих случаях внутренняя энергия системы уменьшается (**ΔU < 0**). (В термохимии, в отличие от других приложений термодинамики, теплота считается положительной, если

она выделяется в окружающую среду. Выделение теплоты в окружающую среду обозначают знаком +Q для экзотермических реакций, а поглощение теплоты из окружающей среды знаком -Q для эндотермических реакций).

В любом из этих процессов ***соблюдается закон сохранения энергии − запас внутренней энергии изолированной системы остается постоянным****, если отсутствует тепловой обмен с окружающей средой* (**первый закон термодинамики**). Для изолированных систем уравнение первого закона термодинамики имеет следующий вид: $\mathbf{Q = \Delta U + A;}$ (**Q** – полученная теплота, **A** – произведенная работа, **ΔU** – изменение внутренней энергии).

Химические реакции обычно проводят при ***постоянном давлении*** (в *открытой колбе*) или при ***постоянном объеме*** (*в автоклаве*), такие реакции относят к *изобарным* или *изохорным* процессам соответственно. Из первого закона термодинамики следует, что при этих условиях теплота (**Q**) является функцией состояния.

В ***изохорном*** процессе (V = const) теплота, поглощенная системой, идет полностью на *увеличение запаса внутренней энергии*, поскольку работа расширения при постоянном объеме равна нулю:

$$\mathbf{A = P \cdot \Delta V = 0}; \quad \mathbf{Q_v = \Delta U}.$$

В **изобарном** процессе (P = const) совершается работа против внешнего (атмосферного) давления. Теплота, поглощенная в ходе реакции (Q_p), расходуется на *увеличение внутренней энергии* **ΔU** и *совершение работы:*

$$\mathbf{A = P \cdot \Delta V}, \quad \mathbf{Q_p = \Delta U + P \cdot \Delta V} \quad \text{или} \quad \mathbf{Q_p = (U_2 - U_1) + P\,(V_2 - V_1)}$$

Преобразованное выражение $\mathbf{Q_p}$ **(**раскрытия скобок и группирования членов выражения с одинаковыми индексами) имеет вид:

$$\mathbf{Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)}.$$

Сумму **U + PV** называют ***энтальпией*** системы и обозначают буквой **H** (**H = U + PV**).

Энтальпия системы

Энтальпия - это энергосодержание системы, характеризующее внутреннюю энергию и работу.

Как следует из вышеизложенного, $\mathbf{Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H}$, т. е. теплота, поглощенная системой при *постоянном давлении,* расходуется на приращение энтальпии системы.

При ***эндотермических*** реакциях энтальпия системы увеличивается и $\mathbf{\Delta H > 0}$ ($H_2 > H_1$)**,** а при ***экзотермических*** реакциях *энтальпия* системы *уменьшается* и $\mathbf{\Delta H < 0}$ ($H_2 < H_1$).

Таким образом, в ***изохорном*** *процессе* (V = const) тепловой эффект реакции равен изменению ***внутренней энергии*** системы**, а** *в* ***изобарном*** процессе (P = const)−изменению ***энтальпии*** системы.

При химических превращениях происходит перестройка электронных структур атомов, ионов и молекул реагирующих веществ, а это сопровождается выделением или поглощением теплоты, света, электричества - химическая энергия превращается в другой вид энергии. Выделение или поглощение энергии в ходе реакции зависит от соотношения количества энергии, затраченной на разрыв химических связей в исходных веществах и энергии, выделяющейся

при образовании новых химических связей в продуктах реакции. Чаще всего химические реакции сопровождаются тепловыми явлениями.

Количество выделенной или поглощенной энергии при протекании реакции называют **тепловым эффектом реакции.** Тепловой эффект принято обозначать через значение **ΔH,** выражать в кДж и относить к тому числу молей вещества, которое определено уравнением реакции. Значение **ΔH** теплового эффекта реакции называют просто «энтальпией реакции».

Если в уравнении химической реакции указан тепловой эффект, то оно называется **термохимическим уравнением**.

В таком уравнении, в правой его части, указывают тепловой эффект реакции; указывается также фазовое состояние компонентов реакции: г − газовое, ж − жидкое, к − кристаллическое, т − твердое, р − растворенное и др. Обычно тепловые эффекты реакций указывают в расчете на 1 моль одного из реагентов или продуктов реакции, поэтому в термохимических уравнениях допустимы дробные коэффициенты.

Знак энтальпии считаются ***положительным*** *у эндотермических реакций* **(ΔH > 0),** , и ***отрицательным*** *у экзотермических процессов* (**ΔH < 0)**.

Кроме того, для сравнения тепловых эффектов различных процессов расчеты обычно относят к условиям, принятым за стандартные: давление 101,3 кПа (1 атм.), температура 298 К (25 °С). Стандартные энергетические эффекты принято обозначать ΔH^0_{298}, $\Delta U°_{298}$ (кратко ΔH°, ΔU°).

Например, для экзотермической реакции горения ромбической серы $S(ромб) + O_2(г) = SO_2(г) + 296{,}9$ кДж

$\Delta H^0_{298} = -296{,}9$ кДж, т.к. система теряет теплоту, отдавая ее в окружающую среду.

Термохимическое уравнение в стандартных условиях имеет вид:

$$S(ромб) + O_2(г) = SO_2(г), \qquad \Delta H^0_{298} = -296{,}9 \text{ кДж}$$

Следующий пример записи экзотермической реакции

$$H_2(г) + Cl_2(г) = 2\,HCl(г) + 184 \text{ кДж}$$

Термохимическое уравнение этой реакции:

$1/2\,H_2(г) + 1/2\,Cl_2(г) = HCl(г) + 92$ кДж; $\Delta H^0_{298} = -92$ кДж

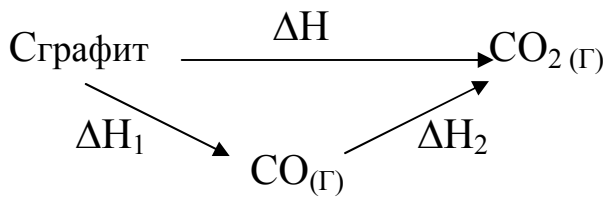
Стандартные энтальпии образования многих веществ приведены в справочниках.

Термохимические величины используют для установления связи между энергетическими характеристиками химических соединений и их строением, устойчивостью и реакционной способностью; выхода продукта и прогнозирования оптимального режима процесса; возможного самопроизвольного протекания реакции. Несмотря на совершенствование измерительной техники, термохимический эксперимент остается трудоемким, поэтому наряду с прямым определением термических величин в термохимии широко применяют расчетные методы. Чаще всего используют эмпирические методы, базирующиеся на установленных термохимических закономерностях.

В основе термохимических расчетов лежит закон Г. И. Гесса

(1840): *тепловой эффект реакции не зависит от пути ее протекания, а зависит лишь от природы и физического состояния реагентов и продуктов реакции.*

Применение закона Гесса можно рассмотреть на схеме образования углекислого газа при окислении графита. Углекислый газ (CO_2) может получен в одну стадию (тепловой эффект этой стадии равен ΔH). Двух- стадийный путь превращения графита в углекислый газ состоит из превращения графита, сначала, в CO (тепловой эффект этой стадии равен ΔH_1), а затем стадия окисления CO до CO_2 (тепловой эффект этой стадии равен ΔH_2).



Как видно из схемы, система переходит из начального состояния (в данном случае графита) и приходит в конечное (в данном случае CO_2), и нет необходимости указывать , каким образом был проведен переход системы из одного состояния в другое- главное это ее состояние. Другими словами, тепловой эффект химической реакции равен изменению функции состояния ΔH.

Согласно закону Гесса: $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H_{кон.} - \Delta H_{нач.}$

Из закона Гесса вытекают важные следствия, которые позволяют рассчитывать энтальпии химических реакций.

Для расчета тепловых эффектов химических реакций используют следствие из закона Гесса:

стандартная энтальпия химической реакции равна разности стандартных энтальпий образования продуктов реакции и реагентов (исходных веществ) *с учетом стехиометрических коэффициентов*. Рассмотрим схему:

Из схемы видно, что исходные вещества и продукты некоторой реакции, имеющей искомый тепловой эффект ΔH, можно получить из одних и тех же простых веществ с тепловым эффектом ΔH_1 для исходных веществ и тепловым эффектом ΔH_2 для продуктов реакции. Применив закон Гесса, получаем: $\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta H$, отсюда $\Delta H = \Delta H_2 - \Delta H_1$

$\mathbf{\Delta H^0}$ хим. реакции = $\Sigma \mathbf{\Delta H^0_{обр}}$ (продуктов) − $\Sigma \mathbf{\Delta H^0_{обр}}$ (реагентов).

Термохимические расчеты проводят, используя стандартные энтальпии (теплоты) образования веществ.

Стандартной энтальпией образования вещества $\mathbf{\Delta H^0_{обр}}$ при заданной температуре *называют* энтальпию реакции образования ***1 моля*** вещества из простых веществ, находящихся в наиболее устойчивой форме при стандартных условиях. Измеряется в кДж/моль. Согласно этому определению, энтальпия образования наиболее устойчивых простых веществ в стандартных условиях равна нулю при любой температуре. Стандартные энтальпии образования веществ при температуре 298 К приведены в справочниках и используются для решения задач.

Пример1.

Вычислить теплоту образования магнетита Fe_3O_4 (оксид состава $FeO \cdot Fe_2O_3$) , исходя из уравнения:

$8AI + 3Fe_3O_4 = 4AI_2O_3 + 9Fe$, ΔH^0х.р. = – 3326 кДж.

Энтальпия образования оксида алюминия равна 1669,8 кДж/моль.

Решение.

Процесс восстановления металлов алюминием называется алюминотермия. В результате реакции восстанавливается железо. Развивается температура около 3000^0С.

Для расчета используем следствие из закона Гесса:

$\mathbf{\Delta H^0}$ хим. реакции = $\Sigma\mathbf{\Delta H^0}$обр (продуктов) − $\Sigma\mathbf{\Delta H^0}$обр (реагентов) или с указанием реагентов:

$\mathbf{\Delta H^0}$ х. р. = $[9 \cdot \Delta H^0(Fe) + 4 \cdot \Delta H^0(AI_2O_3)] - [8 \cdot \Delta H^0(AI) + 3 \cdot \Delta H^0(Fe_3O_4)]$

Учитывая, что энтальпии образования простых веществ равны нулю (в данном случае: $\Delta H^0(Fe) = 0$, $\Delta H^0(AI) = 0$), получаем: $-3326 = [9 \cdot 0 + 4 \cdot (-1669{,}8)] - [8 \cdot 0 + 3 \cdot \Delta H^0(Fe_3O_4)]$

$3\Delta H^0(Fe_3O_4) = 4 \cdot (-1669{,}8) + 3326 = -3353{,}2$ кДж/моль

$\Delta H^0(Fe_3O_4) = -1117{,}7$ кДж/моль

Пример 2

Вычислить, какое количество теплоты выделится при восстановлении Fe_2O_3 металлическим алюминием, если было получено 335, 1 г железа.

Решение.

Схема реакции: $2AI + Fe_2O_3 = AI_2O_3 + 2Fe$

Используя уравнение реакции и значение стандартных энтальпий для образования Fe_2O_3 и AI_2O_3, определим ΔH для данной реакции. ($\Delta H^0(Fe_2O_3)$ = - 822,2 кДж/моль; ΔH^0 (AI_2O_3) = - 1669,8 кДж/моль; (стандартные энтальпии образования простых веществ Fe и AI равны нулю).

Для расчета используем следствие из закона Гесса:

$\mathbf{\Delta H^0}$ х. р. = [$2\cdot\Delta H^0(Fe) + \Delta H^0(AI_2O_3)$] –[$2\cdot\Delta H^0(AI) + \Delta H^0(Fe_2O_3)$]

Учитывая, что энтальпии образования простых веществ равны нулю (в данном случае: $\Delta H^0(Fe)$ =0, $\Delta H^0(AI)$ = 0), получаем:

$\mathbf{\Delta H^0}$ х. р. = [0 + (–1669,8] – [2· 0 + (– 822,2] = – 847,6 кДж/моль

Таким образом, в результате реакции образуется 2 моль Fe (112 г) и выделяется энергия (–847,6) кДж. Если же образуется 335,1 г железа, по пропорции определяем количество выделившейся теплоты.

Составляем пропорцию: 112 г Fe ---------- – 847,6 кДж

335,1 г Fe ---------- ΔH^0 кДж

$\Delta H^0 = 335,1 \cdot (-847,6) / 112 = -2536$кДж.

Энтропия системы

Реакцию, протекающую без воздействия внешних факторов, называют *самопроизвольной*. Направление, в котором самопроизвольно протекает химическая реакция, определяется совместным действием двух факторов:

1) тенденцией к переходу системы в состояние с наименьшей внутренней энергией;

2) тенденцией к достижению наиболее вероятного состояния, т. е. состояния наибольшего беспорядка.Первой мерой из этих тенденций для изобарных процессов служит уменьшение энтальпии системы (ΔH реакции < 0). Еще в прошлом веке Бертло и Томсен утверждали, что *самопроизвольно могут протекать экзотермические реакции*, которые *сопровождаются выделением теплоты*, т. е. *уменьшением энтальпии*.

Однако некоторые самопроизвольные процессы являются *эндотермическими*. Например, растворение солей в воде, плавление льда, испарение воды. Следовательно, уменьшение энтальпии – не единственный фактор, определяющий возможность протекания реакции. Все приведенные выше самопроизвольные процессы сопровождаются *переходом* из более упорядоченного состояния частиц в менее упорядоченное. *Степень неупорядоченности в системе характеризуется функцией состояния системы*, *называемой* ***энтропией***.

Состояние вещества можно охарактеризовать двояко:

1. Дать характеристики *макросостояния*, указав значение измеряемых свойств, например, температуры, давления, объема.
2. Дать характеристики состояния каждой частицы вещества – ее положение в пространстве, скорость, направление перемещения , т.е. охарактеризовать *микросостояние.*

Так как тела состоят из огромного количества частиц, то данному макросостоянию соответствует колоссальное *число различных* микросостояний. Это число называется *термодинамической вероятностью* **W**. С ней связано одно из фундаментальных свойств ве-

щества – *энтропия* (**S**) . Энтропия является мерой неупорядоченности системы, ее величина пропорциональна логарифму термодинамической вероятности: $\mathbf{S} = k \ln W$, где $k = R/N_A = 1{,}38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К;

Энтропия имеет размерность энергии, деленной на температуру: $\mathbf{S = Q/T;}$ обычно ее относят к 1 молю вещества (мольная энтропия) и выражают в Дж/моль · К.

Рассчитывают изменение стандартной энтропии по уравнению

$\mathbf{\Delta S^0}$ х.р. $= \Sigma \mathbf{\Delta S^0_{обр}}$ (продуктов) – $\Sigma \mathbf{\Delta S^0_{обр}}$(исх. веществ)

Для одного и того же вещества *энтропия* имеет *наибольшее* значение в *газообразном* состоянии и *наименьшее* – в *твердом* состоянии, а для *разных веществ* в одном и том же агрегатном состоянии определяется *сложностью* структуры молекул.

Любая система имеет тенденцию к самопроизвольному росту энтропии ($\mathbf{\Delta S} > 0$).

В изолированной системе самопроизвольно протекают только те процессы, которые сопровождаются увеличением энтропии – это одна из формулировок второго начала термодинамики, определяющего направление самопроизвольного протекания процесса. Энтропия возрастает при плавлении, растворении, диссоциации молекул и т.д. Процессы, в результате которых упорядоченность системы возрастает (конденсация, полимеризация, сжатие, уменьшение числа частиц), сопровождается уменьшением энтропии.

Энергия Гиббса системы
(изобарно-изотермический потенциал)

С одной стороны, любая система имеет тенденцию к ***самопро***

извольному росту энтропии (S >0). С другой стороны, согласно принципу Бертло, имеется тенденция к ***снижению энтальпии*** (**ΔH <**0). Эти два фактора − изменения энтальпии и энтропии – важны в оценке возможности совершения физического и химического превращения и учитываются в уравнении изобарно - изотермического потенциала:

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

где **T -** абсолютная температура, **ΔG -** энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал), **ΔS -** энтропия.

На направление протекания химического процесса влияет изменение внутренней энергии системы.

Внутренняя энергия состоит из двух частей: 1) из свободной энергии, которая может быть превращена в работу и 2) связанной энергии, которая в ходе процесса не может превратиться в работу. Эту свободную энергию системы при постоянном давлении и температуре и называют изобарно- изотермическим потенциалом или энергией Гиббса .

Энергия Гиббса **G** является одним из важнейших термодинамических потенциалов. Энергию Гиббса *образования* вещества относят к *1 моль вещества* и обычно выражают в кДж/моль; при этом ΔG^0 образования простого вещества принимают равной нулю.

Изменение свободной энергии равно полезной максимальной работе, которую совершает система в изобарно-изотермическом процессе. ***Все самопроизвольные физические и химические превращения идут в направлении уменьшения энергии Гиббса.*** Они

могут сопровождаться увеличением или уменьшением энтальпии и энтропии, но энергия Гиббса при этом всегда уменьшается.

Реакции, в которых **ΔG < 0**, идут *самопроизвольно в прямом направлении.* Если **ΔG > 0**, то *самопроизвольно протекает обратная реакция*, а при значении **ΔG = 0** – *система находится в состоянии равновесия*.

Исследования зависимости **ΔG** от температуры и от знаков **ΔH** и **ΔS** привели к выводам:

- при **ΔH < 0** и **ΔS > 0** процесс протекает самопроизвольно при *любых температурах*;
- при **ΔH > 0** и **ΔS < 0** процесс в прямом направлении принципиально *неосуществим;*
- если знаки **ΔH** и **ΔS** совпадают, то реакция может протекать самопроизвольно в *некотором интервале температур*:

а) $\Delta H > 0$; $\Delta S > 0$ - эндотермический процесс, протекающий с увеличением энтропии (например, разложение вещества). Реакция протекает при температуре, удовлетворяющей условию $|T\Delta S| > |\Delta H|$, т.е. при высоких температурах;

б) $\Delta H < 0$; $\Delta S < 0$ - экзотермический процесс, протекающий с уменьшением энтропии. Соответственно, реакция может протекать при низких температурах при условии $|\Delta H| > |T\Delta S|$;

- если **ΔH = 0** (реакция не сопровождается тепловым

эффектом), то возможность протекания процесса полностью определяется энтропией.

❖ когда **ΔS = 0**, определяющую роль выполняет энтальпийный фактор (соблюдается принцип Бертло).

Для нахождения изменения стандартной энергии Гиббса в реакции должны быть известны изменения стандартных энтальпии и энтропии, а также температура:

$$\Delta G^0 \text{ хим. р-ции} = \Delta H^0 \text{ хим. р-ции} - T \cdot \Delta S^0 \text{ хим. р-ции}$$

Как и в случае с **ΔH** хим. р-ции и **ΔS** хим. р-ции, изменение стандартной энергии Гиббса в химической реакции можно рассчитать по уравнению

$$\Delta G^0 \text{ хим. р-ции} = \Sigma \Delta G^0_{\text{обр}}(\text{продуктов}) - \Sigma \Delta G^0_{\text{обр}}(\text{исх. веществ}).$$

Пример 5

Вычислить изменение энтропии в реакции горения этана:

$$C_2H_4(г) + 3O_2(г) = 2CO_2(г) + 2H_2O(г)$$

Решение. Энтропия, как и энтальпия, является функцией состояния, т. е. подчиняется закону Гесса и следствию из него:

ΔS^0 х.р = $\Sigma \Delta S^0_{\text{обр}}$ продуктов − $\Sigma \Delta S^0_{\text{обр}}$ исходных в-в.

По условию задачи нужно вычислить ΔS^0 реакции горения этана. Для этого из таблицы выпишем энтропии образования веществ и подставим их в уравнение:

Вещество	C_2H_4(г),	O_2 (г),	CO_2 (г),	H_2O (г)
$\Delta S^0_{\text{обр}}$, Дж/моль·К	219,45	205,03	213,65	188,72

$$\Delta S^0 \text{х.р} = [2S^0(H_2O) + 2S^0(CO_2)] - [S^0(C_2H_4) + 3S^0(O_2)] =$$

$$= (2 \cdot 188{,}72 + 2 \cdot 213{,}65) - (219{,}45 + 3 \cdot 205{,}03) = -29{,}80 \text{ Дж/К}.$$

Пример 6. Возможна ли в стандартных условиях реакция

$$4HCl + O_2 = 2H_2O + 2Cl_2?$$

Решение**.** ΔG − энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал), определяет влияние энтальпии и энтропии на ход реакции. Энергия Гиббса является функцией состояния системы, расчет ее ведут по формуле

$$\mathbf{\Delta G^0}\text{ хим. р-ции} = \mathbf{\Delta H^0}\text{ хим. р-ции} - \mathbf{T \cdot \Delta S^0}\text{ хим. р-ции}$$

По знаку и величине энергии Гиббса можно судить о направлении реакции. Если $\Delta G^0 < 0$, возможно самопроизвольное протекание реакции в прямом направлении.

Рассчитаем энергию Гиббса реакции горения HCl. Находим необходимые справочные данные :

Вещество:	HCl (г),	O_2 (г),	Cl_2 (г),	H_2O (г)
$\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль	−92,31	0	0	−241,83
$\Delta S^0_{обр}$, Дж/моль · К	−186,68	205,03	222,95	188,72

ΔH^0 х.р = [2 ΔH^0 (H_2O) + 2 ΔH^0 (Cl_2)] − [4 ΔH^0 (HCl) +ΔH^0 (O_2)] =

= [(2 · (−241,83) + 2 · 0] − [4 · (−92,31) + 0] = −112 кДж;

ΔS^0х.р = [2 ΔS^0 (H_2O) + 2 ΔS^0 (Cl_2)] − [4ΔS^0 (HCl) + ΔS^0 (O_2)] =

(2 · 188,72 + 2 · 222,95) − (4 · 186,68 + 205,03) = −130 Дж/К = −0,13 кДж/К;

ΔG^0 хим. р-ции = ΔH^0 хим. р-ции − Т·ΔS^0 хим. р-ции;

$\mathbf{\Delta G^0}$ хим. р-ции = (−112) − 298 · (−0,13) = −73,36 кДж.

Изменение энергии Гиббса в химической реакции меньше нуля, следовательно, в стандартных условиях эта реакция возможна.

Пример 7. При какой температуре наступит равновесие в системе

$$BaO(кр) + 0{,}5\ O_{2(Г)} \leftrightarrows BaO_2(кр),$$

если ΔH^0 хим. р-ции = −81,51 кДж, а ΔS^0 хим. р-ции = −0,11 кДж/К?

Решение. В состоянии равновесия энергия Гиббса равна нулю,

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$; если $\Delta G = 0$, то $\Delta H = T\Delta S$. Из этого равенства можно рассчитать температуру, при которой наступит равновесие в системе:

$T_{равн.} = \Delta H^0/\Delta S^0$; $T_{равн.} = -85{,}61/-0{,}11 = 731{,}9$ К.

Контроль усвоения темы

1. Какие из следующих термодинамических функций относятся к функциям состояния системы: теплота, энтальпия, энтропия, работа расширения газа, свободная энергия Гиббса?

2. Какой смысл имеют знаки «плюс» или «минус» перед термодинамическими функциями: энтальпией, теплотой, работой, энтропией?

3. Почему для изучения химических реакций целесообразнее использовать ΔH , а не ΔU?

4. Сформулировать закон Гесса, следствия из закона Гесса.

5. При образовании 1 моля газообразного HF выделилось 270,7 кДж теплоты. Чему равна стандартная энтальпия образования фтороводорода?

6. Вычислить изменение стандартной энтальпии следующих реакций:

а) $C_2H_6(г) + 3{,}5\ O_2(г) = 2CO_2(г) + 3H_2O(ж)$

б) $C_2H_5OH(ж) + 3O_2(г) + 2CO_2(г) + 3H_2O(ж)$

7. В смеси, состоящей из 22,4 л фтора и 44,8 л водорода, произошла реакция. Определить изменение стандартной энтальпии реакции.

8. Указать знак изменения энтропии в следующих процессах:
а) сгорание водорода;

б) разложение воды на водород и кислород;

и знак изменения энтропии в следующих реакциях:

а) $NH_3(г) + HCl(г) = NH_4Cl(тв)$

б) $COCl_2(г) = CO(г) + Cl_2(г)$

в) $PCl_3(г) + Cl_2(г) = PCl_5(г)$

г) $N_2(г) + 3H_2(г) = 2NH_3(г)$

9. В каких состояниях системы справедливо соотношение $\Delta H = T \cdot \Delta S$? Для каких реакций это соотношение невыполнимо ни при каких условиях?

10. Возможна ли при стандартных условиях реакция

$H_2(г) + Cl_2(г) = 2HCl(г)$, если $\Delta H_{р\text{-}ции} = -185$ кДж/моль и $\Delta S_{р\text{-}ции} = 20$ Дж/(моль·К.

11. Вычислить величину изменения стандартной энергии Гиббса и определить возможность самопроизвольного протекания реакции

$$2Fe_{(тв)} + 3H_2O_{(г)} = Fe_2O_{3(тв)} + H_{2(г)}$$

при температурах 300 и 800 К.

12. Изменением какой термодинамической функции определяется возможность самопроизвольного протекания процесса:

а) при постоянном давлении и температуре;

б) в изолированной системе?

13. Сформулировать условия самопроизвольного протекания реакций, сопровождающихся:

а) увеличением энтропии и энтальпии;

б) уменьшением энтальпии и энтропии;

в) увеличением энтропии и уменьшением энтальпии;

г) уменьшением энтропии и увеличением энтальпии

Глава 3. Скорость химических реакций

Понятие скорости химической реакции

Химическая кинетика – раздел химии, которая изучает скорость и молекулярный механизм химических реакций. Скорости химических реакций могут значительно различаться. Накоплено немало фактического материала по химическому взаимодействию между веществами. Некоторые реакции совершаются в тысячные доли секунды, например, взаимодействие водорода с хлором на свету происходит мгновенно (взрыв), а такой процесс, как коррозия металлов, может длится годами. Скорость реакции зависит от факторов, основными из которых являются природа реагирующих веществ, концентрация взаимодействующих веществ в растворе и температура.

Скоростью химической реакции называют изменение количества (концентрации) реагирующего вещества или продукта реакции за единицу времени в единице реакционного пространства. В *гомогенной* системе реакционным пространством служит *объем сосуда*, в котором протекает реакция. В гетерогенной среде – поверхность раздела фаз (наиболее распространенные варианты: жидкость-твердое вещество, газ-твердое вещество, жидкость-газ, две несмешивающиеся жидкости). Символ обозначения скорости υ, единицы измерения:

моль/л · сек – для гомогенной реакции;

моль/м^2 · сек или **моль/см^2 · сек –** для гетерогенной реакции (учитывается площадь поверхности раздела фаз).

В химической кинетике различают среднюю и истинную (мгновенную) скорость реакции. Средняя скорость равна отношению $\Delta C/\Delta\tau$ ($\Delta C = C_2 - C_1$; $\Delta\tau = \tau_2 - \tau_1$).

Величина $\Delta C = C_2 - C_1$ имеет знак «+», если рассчитывать по изменению концентрации продукта реакции, и знак «-»,если рассчитывать по изменению концентрации реагента. В связи с этим, чтобы величина скорости была всегда положительной, перед дробью ставят знак $\pm$:

$$\upsilon = \pm\frac{\Delta C}{\Delta\tau}.$$

Средняя скорость реакции неодинакова в интервале времени Δt. Поэтому находят скорость в каждый момент времени: она определяется пределом, к которому стремится отношение $\Delta C / \Delta\tau$, при $\Delta\tau \to 0$. Истинная скорость реакции в каждый момент времени определяется как первая производная от концентрации (C) по времени (τ): $\upsilon_{ист.} = \pm\frac{dC}{d\tau}$.

Влияние концентраций реагирующих веществ на скорость химической реакции

Зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ для элементарных процессов выражается ***основным законом химической кинетики*****,** сформулированным норвежскими учеными Гульдбергом и Вааге в 1864-1867 гг.:

Скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степени их стехиометрических коэффициентов.

Уравнение, связывающее скорость реакции с концентрациями реагентов, называется *уравнением скорости* или *кинетическим уравнением реакции*. Общая зависимость скорости от концентрации реагентов для уравнения $A + B \rightarrow C + D$ выражается соотношением:

$$\upsilon = k C_A \cdot C_B,$$

где C_A и C_B – молярные концентрации исходных веществ, k – *коэффициент пропорциональности*.

Для конкретной реакции ***k*** называют ***константой скорости химической реакции***. Физический смысл k заключается в том, что k равна скорости реакции (υ), при концентрации исходных реагентов равных 1 моль/л. Константа скорости реакции **k** не меняется при изменениях концентраций, но зависит от температуры. Для реакций, в которых участвует несколько молекул, концентрации берутся с соответствующим показателем степени, т.е. для реакции, записанной в общей форме:

$$mA + nB \rightarrow qC + pD$$

кинетическое уравнение скорости имеет вид:

$$\upsilon = k C_A^m \cdot C_B^n$$

При использовании в расчетах закона действия масс следует учитывать:

1) если в реакции участвуют газы, то вместо концентраций используют величины парциальных давлений газов;

2) массы твердых веществ не влияют на скорость химической реакции и, следовательно, не входят в выражение закона действия масс, т.к. реакция протекает лишь на поверхности твердых веществ (их концентрации не изменяются).

Закон действующих масс справедлив только для простых по своему механизму взаимодействий.

В химической кинетике реакции подразделяются на простые и сложные. ***Простые реакции*** протекают без образования промежуточных соединений (в одну стадию), а ***сложные*** – с образованием промежуточных продуктов (в несколько стадий). Среди *последовательных* стадий сложной реакции всегда имеется одна стадия, скорость которой минимальна и она лимитирует скорость реакции в целом. Такая стадия называется *лимитирующей стадией* сложной химической реакции. Математическое выражение закона действия масс, записанное для самой медленной *(лимитирующей)* стадии процесса, может быть применено одновременно и ко всей реакции в целом.

Молекулярность и порядок химической реакции

В химической кинетике все взаимодействия классифицируют или по признаку молекулярности, или по признаку порядка реакции. ***Молекулярность*** реакции определяется числом молекул, одновременным взаимодействием которых осуществляется акт химического превращения. По этому признаку реакции делятся на одно -, двух- и трехмолекулярные.

К ***мономолекулярным*** (одномолекулярным) реакциям относят реакции, в которых в элементарном акте взаимодействия участвует одна молекула. К ним относят реакции разложения и внутримолекулярные перегруппировки, например, диссоциация газообразного йода: $I_2 \rightarrow 2I$ или распад диазометана:

$CH_3 – N = N – CH_3 \rightarrow C_2H_6 + N_2$

Кинетическое уравнение для таких реакций имеет вид: $\upsilon = kC$.

К ***бимолекулярным*** реакциям относят реакции, в которых в элементарном акте взаимодействия участвуют две молекулы.

Например, образование йодистого водорода $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$

Кинетическое уравнение для таких реакций имеет вид:

$$\upsilon = kC_1C_2.$$

К ***тримолекулярным*** реакциям относят реакции, в которых в элементарном акте взаимодействия участвуют три молекулы одного или различных видов вещества. Часто изучение такого типа реакций проводятся в газовой фазе, например, реакции с участием оксида азота (II):

$$2\ NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

$$2\ NO + CI_2 \rightarrow 2NOCI.$$

Отмечается, что тримолекулярные реакции встречаются сравнительно редко, часто протекание таких реакций делят на промежуточные стадии, изучая скорость реакции лимитирующей стадии. Реакции с более высокой молекулярностью неизвестны.

Порядок реакции определяется зависимостью скорости реакции от концентрации каждого из исходных веществ в условиях постоянства температуры и может быть установлен *экспериментально,* обычно *графическим методом* (см. ниже). Экспериментально полученные зависимости позволяют записать кинетические уравнения реакции. Вид кинетического уравнения и определяет порядок реакции: он равен ***сумме показателей степеней*** концентраций в этом кинетическом уравнении.

Для кинетического уравнения общего вида $\upsilon = k C_A^m \cdot C_B^n$ порядок реакции равен сумме m +n.

Каждому типу реакций соответствует свое кинетическое уравнение. Очень большое число реакций имеет нулевой, первый или второй порядок реакции.

Если реакция имеет ***нулевой*** порядок по какому-нибудь реагенту, то изменение его концентрации не оказывает влияние на скорость реакции до тех пор, пока не израсходуется весь этот реагент.

В реакциях нулевого порядка скорость реакции остается постоянной. График экспериментальных данных для такой реакции в координатах υ(скорость) – С(концентрация) представляет прямую линию, параллельную оси абсцисс (рис.2-а).

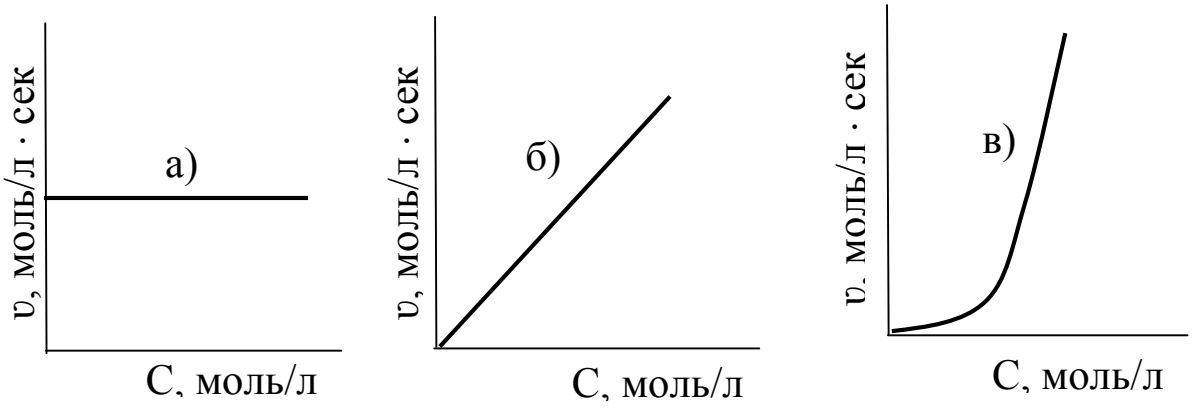


Рис.2 Зависимость скорости (υ) от концентрации (С) в реакциях нулевого (а), первого (б) и второго (в) порядка

Если реакция имеет первый порядок по некоторому реагенту, то ее скорость прямо пропорциональна концентрации этого вещества: при удвоении его концентрация удваивается и скорость реакции и т.д. На графике пропорциональность скорости и концентрации реакции первого порядка показана на рис. 2-б.

В реакциях, порядок которых больше единицы, между υ и С наблюдается экспоненциальная зависимость (рис. 2-в). Если реакция имеет второй порядок по какому-либо реагенту, то удвоение его концентрации приводит к возрастанию скорости $2^2 = 4$ раза, а при увеличении концентрации в три раза скорость возрастает в $3^2 = 9$ раз.

Казалось бы, порядок реакции легко можно определить по виду стехиометрического уравнения. Опыт показывает, что порядок, по которому протекает реакция во времени, часто не совпадает с порядком, определяемым по стехиометрическому уравнению, т.е. порядок реакции не всегда совпадает с ее молекулярностью. Для ***простых реакций*** частные порядки по расчетам часто совпадают со стехиометрическими коэффициентами перед реагентами в химическом уравнении реакции, а общий порядок для такой реакции равен сумме коэффициентов в левой части уравнения реакции.

Для ***сложной реакции*** общий кинетический порядок не совпадает с коэффициентами перед реагентами, часто он совпадает с порядком её ***лимитирующей*** стадии. Иногда порядок реакции выражается не целым, а дробным числом. Реакция может быть бимолекулярной, но протекать по кинетическому уравнению реакции первого порядка и т.п.

Причина несовпадения порядка реакции и молекулярности объясняет, почему по коэффициентам реакции обычно нельзя установить уравнение скорости реакции, так как стехиометрическое уравнения реакции описывает процесс в целом, не определяя механизма реакции – характер ее протекания во времени.

Уравнение скорости реакции зависит не от всей реакции в целом, а относительных скоростей ее элементарных стадий. При установлении механизма химической реакции сначала экспериментально определяют ее уравнение скорости, а затем постулируют одну или несколько элементарных реакций, которые удовлетворяют найденному уравнению и другим экспериментальным фактам. Экспериментальное уравнение скорости реакции всегда включает только те вещества, которые присутствуют в измеримых концентрациях.

Рассмотрим в качестве примера следующую задачу.

Условие задачи: для некоторой гипотетической реакции $A + B \rightarrow C$, измерена начальная скорость при нескольких исходных концентрациях A и B. Данные занесены в таблицу.

№ опыта	концентрация A c_A, моль/л	концентрация B c_B, моль/л	начальная скорость υ, моль/л · сек
1	0,100	0,100	$4{,}0 \cdot 10^{-5}$
2	0,100	0,200	$4{,}0 \cdot 10^{-5}$
3	0,200	0,100	$16{,}0 \cdot 10^{-5}$

Определить по этим данным: а) уравнение скорости реакции, б) значение константы скорости, в) скорость реакции при C_A = 0,05 моль/л и C_B = 0,100 моль/л.

Решение. а) Сравнение полученных результатов для опытов 1 и 2 показывает, что концентрация реагента B не влияет на скорость реакции (скорость осталась такой же, как в опыте 1 при C_B = 0,100 моль/л, так и в опыте 2 при C_B = 0,200 моль/л), *порядок реакции* по реагенту *B – нулевой*. Сравнение полученных результатов для

опытов 1 и 3 показывает, что удвоение концентрации реагента А приводит к возрастанию скорости в 4 раза, т.е. скорость реакции пропорциональна C_A^2 имеет *второй порядок* по реагенту *А*, общий порядок реакции также второй (2 + 0 = 2) *полное уравнение скорости реакции*: $\upsilon = k C_A^2 \cdot C_B^0 = C_A^2$

б) Для вычисления (k), используя вычисленное в предыдущем пункте уравнение скорости: $\upsilon = k C_A^2$, находим:

$k = \upsilon / C_A^2 = 4{,}0 \cdot 10^{-5}$ моль/л · сек/$(0{,}100$ моль/л$)^2 = 4{,}0 \cdot 10^{-3}$ л/моль·сек

в) Установив, что порядок реакции второй по реагенту А и нулевой по реагенту В, а уравнение скорости реакции имеет выражение: $\upsilon = kC_A^2$, нетрудно рассчитать значение скорости реакции при концентрации

А = 0,05 моль/л, используя значение $k = 4{,}0 \cdot 10^{-3}$ л/моль·сек

Скорость реакции равна:

$\upsilon = k C_A^2 = 4{,}0 \cdot 10^{-3}$ л/моль·сек · $(0{,}05$ моль/л$)^2 = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л·сек (*обратить внимание*, что уменьшение концентрации реагента А в два раза (от 0,100 до 0,05 моль/л) привело к уменьшению скорости в 4 раза (от $4{,}0 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л·сек), как и следовало ожидать от установленного уравнения скорости реакции: $\upsilon = k C_A^2$).

Концентрация реагента В не влияет на скорость реакции, так как реакция имеет нулевой порядок по этому реагенту, поэтому проводить расчеты по реагенту В нет необходимости; нужно лишь, чтобы реагент В присутствовал в системе и реагировал с реагентом А.

Влияние температуры на скорость химической реакции

Скорости химических реакций повышаются с ростом температуры. В уравнении скорости реакции: $\upsilon = k C_A \cdot C_B$ влияние температуры сказывается на величине константы скорости реакции k. С возрастанием температуры растет величина k, следовательно, увеличивается и сама скорость реакции. Зависимость скорости реакции от температуры определяется **правилом Вант-Гоффа** (1884 г.), согласно которому ***при повышении температуры на каждые 10 градусов скорость химической реакции возрастает в 2-4 раза.***

Математически эта зависимость выражается отношением:

$$\upsilon_2 = \upsilon_1 \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

где υ_1 и υ_2 - скорости реакции при начальной (t_1) и конечной(t_2) температурах;

γ- *температурный коэффициент реакции*, показывающий, во сколько раз возрастает скорость реакции при увеличении температуры реакции на 10 градусов, т.е. изменяется в интервале значений **2 - 4.**

Температура увеличивает константу скорости реакции k. Если обозначить константу скорости данной реакции при температуре t через k_t, а при температуре (t+10) через k_{t+10}, то отношение (k_{t+10}/k_t) и есть *температурный коэффициент скорости реакции* $\gamma = \frac{k_{t+10}}{k_t}$ (γ изменяется от 2 до 4) . Согласно правилу Вант-Гоффа температурный коэффициент скорости реакции γ для каждой химической реакции должен быть величиной постоянной. В действительности при повышении температуры происходит его изменение, поэтому пра-

вило Вант-Гоффа носит ориентировочный характер и следует применять его в сравнительно узких интервалах температур.

Для более точной зависимости константы скорости реакции от температуры используют уравнение Аррениуса. Аррениусом было обращено внимание на то обстоятельство, что возрастание скорости большинства реакций при повышении температуры происходит нелинейно, он установил, что константа скорости реакции подчиняется уравнению:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

где k – константа скорости реакции;

A – постоянная, не зависящая от температуры величина,

e - основание натуральных логарифмов (*e* = 2,71828); E_a – энергия активации; R – газовая постоянная

Величина A называется *стерическим множителем*, связана с частотой молекулярных столкновений и вероятностью того, что ориентация молекул является благоприятной для реакции. Согласно ***теории активации*** в химическое взаимодействие вступают только активные молекулы (частицы), т.е. те частицы, которые обладают энергией, достаточной для осуществления данной реакции. Передача энергии происходит в результате столкновений между молекулами. Любую неактивную частицу можно сделать активной, сообщив ей дополнительную энергии. Этот процесс называется активацией. *Энергию, которую нужно сообщить молекулам (частицам) реагирующих веществ, чтобы превратить их в активные ,т.е. способные к взаимодействию, называют* ***энергией активации***.

Важнейшие способы активации веществ:

- растворение (реже плавление, возгонка); как известно, большинство твердых веществ не взаимодействуют в сухом виде и активно взаимодействуют в растворах (расплавах, газовой фазе);
- измельчение; особенно эффективна так называемая механохимическая активация, т.е. измельчение веществ в специальных коллоидных мельницах;
- освещение (для фоточувствительных веществ);
- температура.

Величина энергии активации определяются опытным путем, обозначается E_a, выражается в кДж/моль. Ее величина зависит от природы реагирующих частиц и является характеристикой реакции. Чтобы два реагента (например, A и B), образовали продукт реакции (C + D), они должны преодолеть энергетический барьер AB*, на преодоление такого барьера затрачивается энергия активации E_a. Именно на эту величину возрастает энергия системы в целом. Все реагирующие частицы в такой системе находятся в особом состоянии, которое принято называть *переходным состоянием* или *состоянием* ***активного комплекса.*** В системе уже нет исходных реагентов, но еще не образовались продукты реакции.

Энергия активации E_a – один из основных параметров, который характеризует скорость химической реакции и, как уже было отмечено, зависит от природы реагирующих соединений.

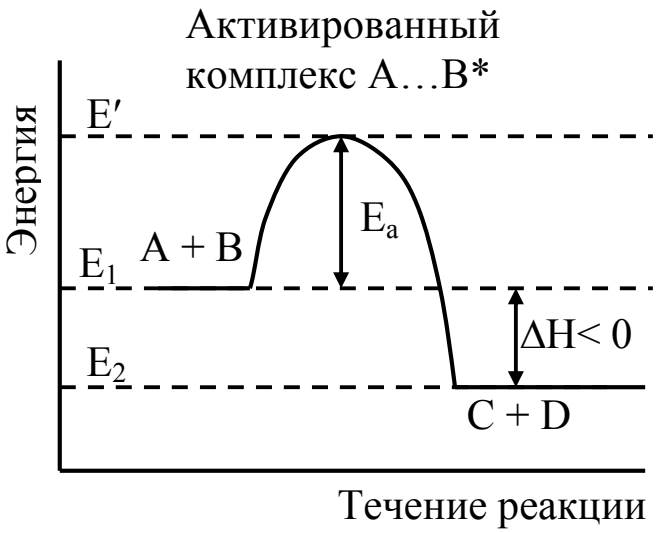


Рис.3. Изменение энергии реагирующей смеси для экзотермической реакции

Чем больше энергия активации, тем меньше (при прочих равных условиях) скорость реакции.

Величина E_a химической реакции легко рассчитывается по уравнению Аррениуса, если известны значения констант скоростей при разных температурах.

$$\text{Ig } k = \text{Ig } A - \frac{E_a}{2{,}3\ RT}$$

A – постоянная, не зависящая от температуры величина, при Ea = 0, величина A = k (константе скорости реакции);
Ea – энергия активации; R – газовая постоянная, (она равна 8,314 кДж/моль·К), T – абсолютная температура.

Контроль усвоения темы

1. По какому признаку реакции подразделяются на гомогенные и гетерогенные? Приведите примеры.

2. Какие реакции называются сложными? Какая стадия многостадийной сложной реакции является лимитирующей?

3. Дайте определение скорости химической реакции.

Перечислите факторы, влияющие на скорость реакции.

4. Сформулировать и записать в математическом виде правило Вант-Гоффа.

5. Что подразумевают под порядком реакции? Как его можно определить?

6. Каков физический смысл константы скорости химической реакции k? От каких факторов зависит k?

7. Окисление аммиака идёт по уравнению:

$$NH_{3\,(Г)} + 5O_{2(Г)} = 4N_2O_{(Г)} + H_2O_{(Г)}$$

Записать математическое выражение зависимости скорости этой реакции от концентраций реагирующих веществ.

8. При увеличении температуры на 80^0 скорость реакции возросла в 256 раз. Рассчитать температурный коэффициент скорости данной химической реакции

9. Написать кинетические уравнения для следующих реакций:

а) $2CO_{(г)} + O_{2\,(г)} \rightarrow 2CO_{2(г)}$ б) $CH_{4\,(г)} + 2O_{2\,(г)} \rightarrow CO_{2\,(г)} + 2H_2O_{(г}$ в) $CaCO_{3(тв)} \rightarrow CaO_{(тв)} + CO_{2(г)}$ г) $C_{(тв.)} + CO_{2(г)} \rightarrow 2CO_{(г)}$

Какие из вышеперечисленных реакций гомогенные, какие – гетерогенные?

10. Константа скорости реакции $A + 2B \rightarrow AB_2$ равна $2 \cdot 10^{-3}$ л/моль·сек; определить скорость реакции в начальный момент, если концентрация вещества А, равная концентрации вещества В, составляет 0,4 моль/л; определить скорость через некоторое

время t , если к этому времени образовалось 0,1 моль/л AB_2.

11. Кинетическое уравнение химической реакции имеет вид $\upsilon = k \cdot C_A \cdot C_B$. Как изменится скорость реакции при увеличении концентраций веществ А и В в 2 раза? Изменится ли при этом константа скорости реакции?

12. Как изменится скорость реакции

$2NO_{(г)} + O_{2\,(г)} \rightarrow 2\,NO_{2(г)}$, если:

а) увеличить давление в системе в 2 раза;

б) уменьшить объем системы в 2 раза;

в) повысить концентрацию NO в 2 раза;

г) повысить концентрацию O_2 в 2 раза?

Глава 4. Химическое равновесие

Понятие химического равновесия

Реакции, которые протекают в одном направлении до полного превращения исходных веществ в продукты реакции, называются ***химически необратимыми***. При этом теоретическая возможность протекания обратного процесса, характерная для всех реакций, в случае химически необратимых реакций сводится к минимуму. Это происходит, если протекание реакции сопровождается удалением вещества из сферы реакции в виде *малорастворимого или малодиссоциирующего* вещества*, газа* или выделением *большого количества энергии*. Во всех остальных случаях реакции являются химически обратимыми.

Химически обратимыми называются реакции**,** которые, начиная протекать в одном направлении, затем протекают в обоих направлениях.

При протекании любого обратимого процесса наступает особое состояние, которое называется химическим равновесием.

Химическое равновесие - это такое термодинамическое состояние системы, которое наступает при протекании ***обратимых*** процессов и характеризуется ***одинаковой скоростью*** протекания как ***прямой,*** так и ***обратной*** реакции

Концентрации реагирующих веществ, которые устанавливаются при химическом равновесии, называют ***равновесными***. Такие концентрации принято заключать в квадратные скобки: $[I_2]$, $[H_2]$, [HI] в отличие от *неравновесных концентраций,* обозначаемых C_{HI} . или C(HI).

На состояние химического равновесия оказывают влияние концентрации реагирующих веществ, температура; для газообразных веществ - давление.

Изменение одного из этих параметров нарушает равновесие, т.е. увеличивает скорость прямого или обратного процесса, а это приводит к изменению равновесных концентраций всех реагирующих веществ. Через какое-то время наступит новое равновесие с новыми равновесными концентрациями реагирующих веществ, отличных от прежних. Такой переход от *одного равновесного состояния к другому равновесному состоянию* называется ***смещением*** *или* ***сдвигом*** химического равновесия.

Для химической реакции: $I_2 + H_2 \rightleftarrows 2HI$

Скорость прямой реакции υ_1 **(**образование HI)

Скорость обратной реакции υ_2 (разложение HI)

$\upsilon_1 = k_1[H_2][I_2]$, (k- константа скорости реакции)

$\upsilon_2 = k_2[HI]^2$;

При $\upsilon_1 = \upsilon_2$, $k_1[H_2][I_2] = k_2[HI]^2$ или $\frac{k_1}{k_2} = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$

k_1 и k_2 для данной реакции при одной и той же температуре являются величинами постоянными и, следовательно, их отношение будет величиной постоянной.

Константа химического равновесия

Обозначим $\frac{k_1}{k_2}$ через К, тогда уравнение примет вид: $K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$

В общем виде для обратимой реакции

$$mA + nB \leftrightarrows pC + qD$$

$$K_{равн} = \frac{[C]^p}{[A]^m} \frac{[D]^q}{[B]^n},$$

$K_{равн}$ (константа равновесия) показывает отношение скорости прямой реакции к скорости обратной реакции, В этом физический смысл константы равновесия.

$K_{равн}$ зависит от температуры, (т.к. k_1 и k_2 зависят от t^0), от природы реагирующих веществ, но не зависит от их концентрации.

Константа равновесия – важная характеристика реакции. По ее значению можно судить о направлении протекания реакции при исходном соотношении концентрации реагирующих веществ, о максимально возможном выходе продуктов реакции в тех или иных условиях.

Смещение химического равновесия

Состояние химического равновесия без изменения условий сохраняется длительное время. Оценить влияние изменения условий, т.е. факторов, влияющих на состояние равновесия, можно с помощью **принципа смещения подвижного равновесия** (***принципа Ле-Шателье- Брауна***):

Если на систему, находящуюся в состоянии подвижного равновесия, воздействовать извне, изменяя какое-либо из условий, определяющих состояние равновесия, то в системе усилится направление процесса (прямое или обратное), которое ослабляет эффект внешнего воздействия.

Конкретизация принципа Ле-Шателье:

- **влияние температуры**: при повышении температуры увеличивается скорость эндотермической реакции, и равновесие сместится в том же направлении; при понижении температуры равновесие смещается в направлении экзотермической реакции;
- **влияние давления** (только для систем с участием газов): при повышении давления усиливается то направление процесса, при котором образуется меньшие объемы (количества) газообразных веществ; при понижении давления равновесие смещается в направлении образования больших объемов (количеств) газов;
- **влияние концентраций реагирующих веществ:** увеличение концентрации какого-либо вещества, участвующего в реакции, смещает равновесие в том направлении, в котором это вещество расходуется; и наоборот, уменьшение концентрации вещества усиливает направление процесса, в котором вещество образуется.

Оценка влияния различнх факторов на химическое равновесие может выполняться как на качественном уровне с использованием принципа Ле-Шателье, так и с привлечением расчетных формул.

Пример. Рассчитать**,** как изменится скорость прямой и обратной реакций, протекающих по уравнению:

$2SO_{2\,газ} + O_{2газ} \leftrightarrows 2SO_{3газ}$

при увеличении давления в два раза?

Решение: Скорость прямой реакции: $\upsilon_1 = k_1[SO_2]^2\,[O_2]$,

обратной реакции: $\upsilon_2 = k_2\,[SO_3]^2$

Увеличение давления в 2 раза приведет к уменьшению объема в 2 раза и, как результат, к увеличению концентрации веществ в 2 раза.

Тогда, скорость прямой реакции: $\upsilon'_1 = k_1[2\cdot SO_2]^2\,[2\cdot O_2]$,

скорость обратной реакции: $\upsilon'_2 = k_2\,[2\cdot SO_3]^2$.

Изменение скоростей прямой и обратной реакций будет как отношение:

$$\frac{v'_1}{v_1} = \frac{k_1}{k_1}\,\frac{[2SO_2]^2}{[SO_2]^2}\,\frac{[2O_2]}{[O_2]} = 8 \qquad \frac{v'_2}{v_2} = \frac{k_2}{k_2}\,\frac{[2SO_3]^2}{[SO_3]^2} = 4$$

Скорость прямой реакции увеличилась в 8 раз, обратной – в 4 раза, равновесие сместится в сторону образования SO_3.

Контроль усвоения темы

1. Дать определение обратимой и необратимой реакции. В каком случае реакция является практически необратимой?

2. Что называется химическим равновесием? Почему оно называется динамическим? Какие концентрации реагирующих веществ называют равновесными?

3. Что называют константой химического равновесия? Как зависит она от природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры, давления? Каковы особенности математической записи для константы равновесия в гетерогенных системах?

4. Как повлияет увеличение давления на равновесие обратимой реакции Fe_2O_3 (к) + 3CO(г) ⇆ 2Fe(к)+ 3 CO_2 ? Написать выражение для константы равновесия данной реакции.

5. Как повлияет повышение температуры на равновесие обратимой реакции $CaCO_3$ (к) ⇆ CaO(к) +CO_2 (г); $\Delta H° = 171{,}4$ кДж.

6. Сформулируйте принцип Ле-Шателье. Объясните, в каком направлении сместится равновесие в системе

$2SO_{2газ} + O_{2газ} \leftrightarrows 2SO_{3газ}$; $\Delta H^0 < 0$

а) при увеличении температуры; б) при уменьшении давления; в) при уменьшении концентрации SO_2.

7. Обоснуйте, в каком направлении сместится равновесие в системе $CO_{газ} + H_2O_{газ} \leftrightarrows CO_{2газ} + H_{2газ}$; $\Delta H^0 < 0$

а) при увеличении давления; б) при уменьшении температуры;
в) при увеличении концентрации CO_2.

Глава 5. Растворы

5.1.Электролитическая диссоциация кислот, оснований и солей в водных растворах

Классификация дисперсных систем

В природе и технике широко распространены дисперсные системы. Дисперсные системы – физико-химические системы, состоящие из мелкораздробленных частиц (**дисперсная фаза**), которые распределены в окружающей среде (**дисперсионная среда**) – газе, жидкости или твердом теле в виде мелких частиц (атомов, ионов, кристаллов, частиц аморфного строения, капелек или пузырьков). К дисперсным системам относятся суспензии, эмульсии, туманы, дымы, пены. Различают 9 типов дисперсных систем. Наибольшее значение имеют дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой.

В зависимости от степени раздробления дисперсной фазы различают грубодисперсные системы, коллоидные растворы (коллоидные системы) и истинные растворы.

Истинные растворы - размеры частиц дисперсной фазы (атомы, молекулы, ионы) **ниже 1 нм**;

Коллоидные системы (коллоидные растворы) – размеры *твердых* частиц дисперсной фазы от **1 нм** до **100 нм**

Грубодисперсные системы (суспензии и эмульсии) – размеры частиц дисперсной фазы **выше 100 нм.** Эти системы неоднородны и непрозрачны. Неоднородность видна невооруженным глазом (например, глина в воде - суспензия, молоко - эмульсия).

Коллоидные системы называют **золями**. Золи обладают

рядом специфических свойств, которые подробно изучает *коллоидная химия*. Одним из важных свойств золей является то, что их частицы имеют электрические заряды одного знака. Благодаря этому они не соединяются в более крупные частицы и не осаждаются. Для осаждения золя необходимо, чтобы его частицы соединились в более крупные агрегаты. Соединение частиц в более крупные агрегаты называется ***коагуляцией*,** а осаждение их под влиянием силы тяжести — ***седиментацией***.

Обычно коагуляция происходит в процессе прибавлении к золю:

- сильного электролита
- другого золя, частицы которого имеют противоположный заряд
- при нагревании.

Значение золей исключительно велико, так как они более распространены, чем истинные растворы. Протоплазма живых клеток, кровь, соки растений — все это сложные золи. Много золей в почве, и они имеют важное значение для ее плодородия.

Истинные растворы представляют собой ***гомогенные*** системы, где растворенное вещество находится в растворителе в виде атомов, молекул или ионов. Таким образом, в истинных растворах отсутствуют поверхности раздела фаз, они однородны по составу.

По агрегатному состоянию растворы могут быть *жидкими* (например, морская вода), *газообразными* (например, воздух) или *твёрдыми* (многие сплавы металлов).

Природа процессов растворения

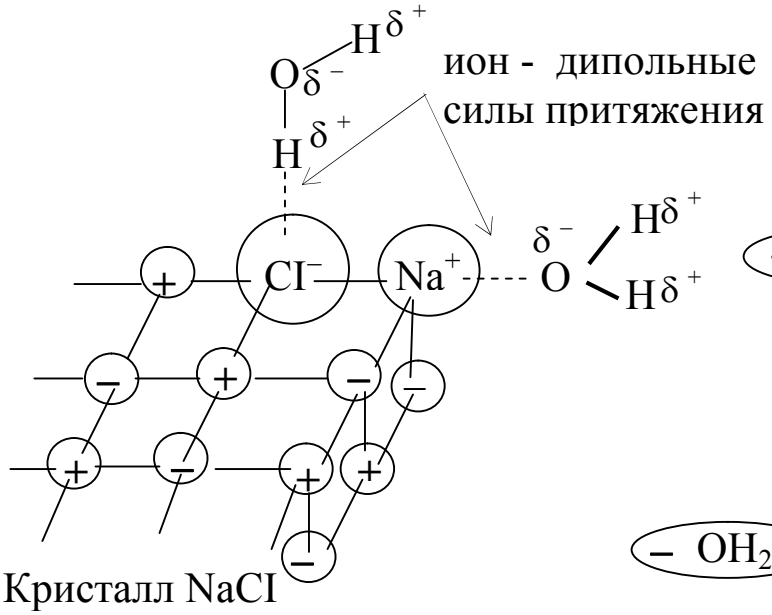
Образование раствора является сложным физико-химическим процессом. *Процесс растворения всегда сопровождается увеличением энтропии системы*; при образовании растворов часто имеет место выделение либо поглощение теплоты. Исторически сложились два подхода к образованию растворов – физическая теория, основы которой были заложены в XIX веке, и химическая, одним из основоположников которой был Д.И. Менделеев. *Физическая теория* растворов рассматривает процесс растворения как распределение частиц растворенного вещества между частицами растворителя, предполагая отсутствие какого-либо взаимодействия между ними. Единственной движущей силой такого процесса является увеличение энтропии системы ΔS; какие-либо тепловые или объемные эффекты при растворении отсутствуют ($\Delta H = 0$, $\Delta V = 0$; такие растворы принято называть идеальными). *Химическая теория* растворов рассматривает процесс растворения как образование смеси неустойчивых химических соединений переменного состава, сопровождающееся тепловым эффектом и уменьшением объема системы (контракцией), что часто приводит к резкому изменению свойств растворенного вещества. Например, растворение бесцветного сульфата меди $CuSO_4$ в воде приводит к образованию окрашенного раствора, из которого выделяется голубой кристаллогидрат $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Образование таких соединений позволяет обсуждать аналогию растворов с химическими соединениями. Современная термодинамика растворов основана на синтезе этих двух подходов.

При растворении происходит изменение свойств и растворителя, и растворенного вещества, что обусловлено взаимодействием

частиц между собой по различным типам взаимодействия: Ван-дер-Ваальсового (во всех случаях), ион-дипольного (в растворах электролитов в полярных растворителях), специфических взаимодействий (образование водородных или иных донорно - акцепторных связей). Учет всех этих взаимодействий представляет собой очень сложную задачу.

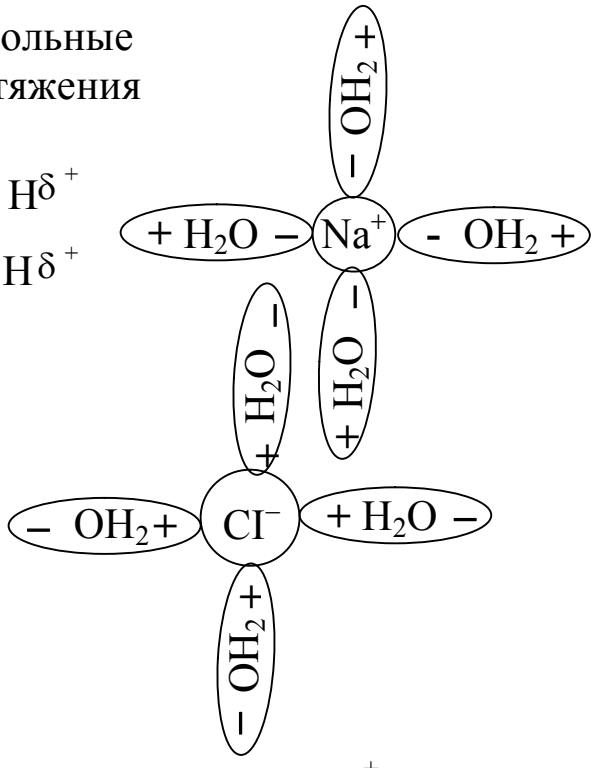
Как правило, образование растворов определяется следующим условием: силы притяжения между частицами растворенного вещества и растворителя сопоставимы по величине с силами притяжения между самими частицами растворенного вещества или между самими частицами растворителя.

Например, ионное соединение NaCI легко растворяется в воде.



Кристалл NaCI

Взаимодействие между молекулами H_2O и ионами Na^+ и Cl^- в NaCI



Гидратированные ионы Na^+ и Cl^-

Когда кристалл NaCI помещают в воду, молекулы воды ориентируются определенным образом на его поверхности.

Вода - полярный растворитель, т.к. химическая связь в молекуле воды ковалентная полярная, угол между связями О - Н составляет $104{,}5^0$. Молекулу воды можно изобразить в виде диполя – эллипса с зарядами на его концах. Положительный конец диполя молекулы воды ориентируется к ближайшему иону Cl^-, а отрицательный конец диполя молекулы воды ориентируется в направлении иона Na^+. Ион - дипольные силы притяжения между ионами Na^+ и Cl^- и молекулами воды достаточно велики, чтобы сдвинуть эти ионы из положений, занимаемых ими в кристалле. Легче из кристалла удаляются ионы, расположенные на ребре кристалла.

Как только ионы Na^+ и Cl^- удаляются из кристалла, их окружают молекулы воды. Процесс взаимодействия растворителя и растворённого вещества называется *сольватацией*. Если растворителем служит *вода*, вместо сольватации используется термин *гидратация*.

При растворении солей в воде происходят два процесса: ***эндотермический***, связанный с ***разрушением*** *кристаллической решетки*, и ***экзотермический*****,** обусловленный ***взаимодействием*** *растворенного вещества и воды* с образованием гидратов. В зависимости от того, какой из этих процессов преобладает, энтальпия растворения ΔH может быть или положительной (эндотермическое растворение), или отрицательной (экзотермическое растворение).

Количество теплоты, поглощающейся (выделяющейся) при растворении одного моля вещества, называется ***теплотой растворения*** *данного вещества.*

Если энергия разрушения кристаллической решетки меньше энергии гидратации растворённого вещества, то растворение идёт с выделением теплоты. Так, растворение NaOH – экзотермический процесс ($\Delta H < 0$): на разрушение кристаллической решётки тратится 884 кДж/моль, а при образовании гидратированных ионов Na^+ и OH^- выделяется соответственно 422 и 510 кДж/моль. Следовательно, ΔH^0раств. = – 48 кДж/моль. Для КОН ΔH^0раств. = – 55,65 кДж/моль).

Растворение в воде нитрата аммония (NH_4NO_3) представляет собой эндотермический процесс ($\Delta H > 0$). Результирующая теплота растворения нитрата аммония отрицательная: энергия разрушения кристаллической решетки выше, чем энергия гидратации: ΔH^0раств.(NH_4NO_3) = 26,48 кДж/моль.

Экспериментальное определение теплоты растворения проводят в приборах, называемых калориметрами. Сведения о растворимости твердых тел целиком основаны на опытных данных.

При растворении вещества всегда подтверждается тот факт, что большой экзотермический вклад в процесс растворения обусловлен притяжением между ионами растворенного вещества и молекулами растворителя – так называемый *сольватационный вклад*.

Это позволяет понять, почему NaCI не растворяется в неполярных растворителях, например, бензине. Молекулы углеводородов, из которых состоит бензин, могут взаимодействовать с ионами Na^+ и CI^- лишь в результате возникновения слабых сил типа ион - индуцированный ион, которые недостаточны для компенсации сил взаимодействия между ионами в кристалле.

Такое же рассуждение позволяет понять, почему полярная жидкость не смешивается с неполярной жидкостью, например, с бензолом. Связь О - Н в молекулах воды очень полярная из-за большой разности в величинах относительной электроотрицательности атомов, входящих в ее состав. Кроме того, между молекулами воды существует особый вид межмолекулярного взаимодействия – водородные связи, эти связи довольно прочные. Чтобы молекулы воды могли распределиться между молекулами неполярными молекулами бензола, нужно разрушить эти водородные связи. Силы притяжения H_2O – бензол слабее, чем водородные связи, и не компенсируют силы притяжения H_2O - H_2O в структуре воды. Эти доводы объясняют, в определенной мере, несмешиваемость воды и бензола.

Два неполярных растворителя, например, четыреххлористый углерод и гексан, смешиваются друг с другом в любых соотношениях. *Растворение – самопроизвольный процесс и должен протекать с уменьшением энергии системы*. Силы притяжения между молекулами четыреххлористого углерода и гексана относят к типу (лондонских) дисперсионных сил, и эти силы примерно сопоставимы между собой. При смешении четыреххлористого углерода и гексана образуется раствор, энергия которого практически не изменилась по сравнению с исходными веществами. Если энергия системы не меняется, а растворение протекает, то этот процесс объясняют тем, что образование раствора происходит в результате повышения хаотичности (беспорядка) системы, т.е. увеличения энтропии системы.

С другой стороны, полярные жидкости легче смешиваются с полярными растворителями, например, ацетон с водой смешивается во всех отношениях.

Образование водородных связей между растворенным веществом и растворителем повышает их взаимную растворимость. Например, вода и этанол неограниченно смешиваются друг с другом. Молекулы спирта образуют водородные связи с молекулами воды так же легко, как и друг с другом. Образование водородных связей уравнивает межмолекулярные силы взаимодействия между молекулами растворенного вещества, между молекулами растворителя, между молекулами растворенного вещества и молекулами растворителя. При смешении этих веществ в окружении каждой молекулы не происходит серьезных изменений и определяющим значением в образовании гомогенного раствора становится повышение неупорядоченности системы.

Растворимость спиртов в воде с увеличением числа атомов углерода в цепи уменьшается. Увеличение длины углеродной цепи в спирте автоматически уменьшает вклад ОН – группы в молекуле спирта, уменьшая число водородных связей с водой, и молекула спирта становится все больше похожей на углеводород. Аналогичные рассуждения можно применить к обсуждению растворимости в воде иных органических соединений с иными полярными функциональными группами (альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты и др.)

С увеличением же числа гидроксильных групп в углеродной цепи в молекуле повышается способность такой молекулы к образованию водородных связей с водой, а, следовательно, увеличивается

растворимость (например, глюкоза хорошо растворяется в воде – при 17.5^0 С в 100 мл воды растворяется 83 г глюкозы).

Изучение взаимной растворимости веществ, подобных обсуждавшимся выше, и привело к обобщению: "подобное растворяется в подобном" (полярные растворители хорошо растворяют полярные вещества и плохо – неполярные, и наоборот).

Теория электролитической диссоциации веществ в водных растворах

Вещества по электропроводности их водных растворов делятся на злектролиты и неэлектролиты. *Электролиты – вещества, водные растворы или расплавы которых проводят электрический ток.* Теория электролитической диссоциации разработана шведским химиком Сванте Аррениусом.

Суть теории заключается в следующем:

- при растворении электролиты распадаются на заряженные частицы (*ионы*);
- под действием электрического тока положительно заряженные частицы, движущиеся к отрицательному электроду – катоду, называют ***катионами***; отрицательно заряженные частицы, движущиеся к положительному электроду – аноду, называют ***анионами*;**
- процесс распада электролита на ионы под действием полярного растворителя (воды) называется *электролитической диссоциацией*, этот процесс в той или иной мере сопровождается обратимым процессом – ассоциацией (соединение ионов в

молекулы). Поэтому в уравнениях электролитической диссоциации, как правило, ставят знак обратимости (⇄). В случае соединений с ионным типом связи процесс диссоциации необратим.

По способности электролитов распадаться на ионы при растворении они делятся на сильные, слабые и электролиты средней силы. Хорошо диссоциируют вещества с ионной связью и полярной ковалентной связью. При этом процесс перехода ионов в раствор сопровождается процессом их *сольватации* (гидратации – в случае водных растворов).

При образовании сольватов выделяется энергия, которая полностью или частично компенсирует энергию, затраченную на разрыв связей в кристаллической решетке. Определяющее значение при этом имеет величина диэлектрической проницаемости растворителя: чем больше эта величина, тем больше сольватированных ионов в растворе, а, значит, и выше энергия сольватации. Это приводит к ослаблению взаимодействия между разноименными ионами, что следует из формулы закона Кулона:

$$F = \frac{e_1 \cdot e_2}{\varepsilon \cdot r^2}$$

где F – сила взаимодействия между зарядами e_1 и e_2; r – расстояние между центрами ионов; ε – диэлектрическая проницаемость растворителя. Так, для воды при 20 °С ε = 80, следовательно, сила притяжения ионов в водном растворе ослабляется в 80 раз.

Процесс электролитической диссоциации в водном растворе для соединений с типичной ионной связью может быть записан следующим образом:

$NaCl(крист) + (n + m)\ H_2O \rightarrow Na^+ \cdot n\ H_2O + Cl^- \cdot m\ H_2O$

для соединений с ковалентной связью электролитическая диссоциация обратима:

$CH_3COOH(ж) + (n + m)\ H_2O \rightleftarrows H_2O^+ + CH_3COO^- \cdot mH_2O$

$HCl(газ) + (n + m)\ H_2O \rightleftarrows H_2O^+ + Cl^- \cdot m\ H_2O$

Гидратированные ионы могут включать как постоянное, так и переменное число молекул воды. Так, ион водорода H^+ образует, как правило, гидрат постоянного состава, включающий одну молекулу воды: в литературе его принято изображать формулой $\mathbf{H_3O^+}$и называют ионом *гидроксония.*

Критерием силы электролита является **степень электролитической диссоциации α**, показывающая, какая часть молекул (или иных структурных частиц) распалась на ионы. По величине степени диссоциации все электролиты условно делят на три группы – сильные, слабые и средней силы.

Сильными являются электролиты, для которых степень электролитической диссоциации α в 0,1М водном растворе больше 30 %. К ним относятся:

- почти все растворимые в воде соли
- многие минеральные кислоты:

$HClO_4$, $HClO_3$, $HMnO_4$,HCl, HBr, HJ, H_2SO_4, HNO_3

- основания, образованные щелочными и щелочноземельными металлами:

LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$.

Слабыми являются электролиты, для которых степень электролитической диссоциации **α** в 0,1М водном растворе меньше 3 %. К ним относятся:

- почти все органические вещества-электролиты
- некоторые минеральные кислоты:

  H_2SiO_3, H_2CO_3, H_2S, HF, HNO_2, HCN, HClO
- основания (за исключением вышеуказанных), а также NH_4OH
- H_2O

Для электролитов средней силы степень электролитической диссоциации **α** в 0,1М водном растворе составляет от 3 до 30 %. К ним относятся:

- некоторые минеральные кислоты: H_3PO_4, H_2SO_3
- некоторые органические кислоты: HCOOH, $H_2C_2O_4$
- некоторые основания: $Mg(OH)_2$.

Применив закон действия масс для процесса электролитической диссоциации растворов слабых электролитов в состоянии динамического равновесия, можно получить выражение ***для константы диссоциации*** **(Кд).** Она равна отношению произведения равновесных концентраций ионов в растворе в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам, к равновесной концентрации недиссоциированных молекул.

Например, уравнение диссоциации сероводородной кислоты по первой стадии имеет вид: $H_2S \rightleftarrows HS^- + H^+$.

Тогда соответствующая константа диссоциации сероводородной кислоты Кд(I), имеет следующую запись:

$$Кд = \frac{[HS^-]\,[H^+]}{[H_2S]}$$

Константа диссоциации *не зависит от концентрации раствора электролита*, в отличие от степени электролитической диссоциации **α**, и поэтому является более точной характеристикой силы электролита. Чем меньше Кд, тем меньше ионов в растворе, тем слабее электролит. В разбавленных растворах сильных электролитов концентрация недиссоциированных молекул практически равна нулю, и тогда Кд утрачивает физический смысл.

Электролитическая диссоциация кислот, оснований, солей в водных растворах

1. ***Кислоты – это электролиты, которые при диссоциации в водных растворах в качестве катионов образуются только ионы водорода*** H^+ ***(точнее, ионы гидроксония*** H_3O^+***).***

Число ионов водорода в молекуле кислоты определяет ее *основность*. Электролитическая диссоциация одноосновной кислоты протекает в одну стадию: $HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^-$

Многоосновные кислоты, начиная с двухосновных кислот, диссоциируют ступенчато (по стадиям). При этом каждая следующая стадия диссоциации протекает менее охотно, чем предыдущая (это можно видеть из сравнения Кд для соответствующих стадий). Например, диссоциация сернистой кислоты:

I ступень: $H_2SO_3 \rightleftarrows H^+ + HSO_3^-$

$К_д$ (I) = $1{,}3 \cdot 10^{-2}$;

II ступень: $HSO_3^- \rightleftarrows H^+ + SO_3^{2-}$

$К_д$ (II) = $5{,}0 \cdot 10^{-6}$;

Диссоциация угольной кислоты также протекает в две стадии:

I ступень: $H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$

$К_д$ (I) = $4{,}4 \cdot 10^{-7}$;

II ступень: $HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-}$

$К_д$ (II) = $4{,}7 \cdot 10^{-11}$

2. ***Основания – электролиты, которые при диссоциации образуют в качестве анионов только гидроксид-ионы (OH^-).*** Число *гидроксид-ионов* (OH^-) в молекуле основания определяет *кислотность* основания.

Сильные основания диссоциируют *практически необратимо* (вследствие ионности связи в кристалле):

$$KOH \rightarrow K^+ + OH^-$$

Многокислотные слабые основания диссоциируют ступенчато. Например, электролитическая диссоциация гидроксида свинца (II) протекает в две стадии:

I ступень: $Pb(OH)_2 \rightleftarrows PbOH^+ + OH^-$ $К_д$ (I) = $9{,}6 \cdot 10^{-4}$;

II ступень: $PbOH^+ \rightleftarrows Pb^{2+} + OH^-$ $К_д$ (II) = $3{,}0 \cdot 10^{-8}$.

3. ***Соли – электролиты, которые при диссоциации образуют катионы металлов и анионы кислотных остатков.*** В зависимости от состава соли делятся на средние (нейтральные), кислые, основные, двойные и комплексные (строение и электролитическая диссоциация комплексных солей рассмотрены в гл.8 «Комплексные соединения»).

Средние соли, с учетом ионности связи в кристалле, диссоциируют в водном растворе *полностью* и *необратимо* с образованием ионов металлов (или иных катионов) и ионов кислотных остатков:

$Na_2SO_4 \rightarrow 2Na^+ + SO_4^{2-}$

Основные соли (содержат в молекуле одну или несколько гидроксогрупп) диссоциируют ступенчато: вначале при диссоциации соли *полностью* и практически *необратимо* образуются гидроксокатионы металлов и кислотные анионы, далее гидроксокатионы металлов *ступенчато* и *обратимо* распадаются на катионы металлов и гидроксид-ионы:

$$Zn(OH)Cl \rightarrow ZnOH^+ + Cl^-$$

$$ZnOH^+ \rightleftarrows Zn^{2+} + OH^-$$

Кислые соли (содержат в молекуле один или несколько катионов водорода) также диссоциируют ступенчато: вначале при диссоциации соли *полностью* и *необратимо* образуются катионы металлов и гидроанионы кислотных остатков, которые затем *ступенчато* и *обратимо* диссоциируют на катионы водорода и анионы кислотных остатков:

$$KH_2PO_4 \rightarrow K^+ + H_2PO_4^-$$

$$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-}$$

$$HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-}.$$

Влияние различных факторов на степень электролитической диссоциации

Основные факторы, влияющие на степень электролитической диссоциации:

- *природа растворяемого вещества* (обсуждалось выше);
- *природа растворителя*: чем выше величина диэлектрической проницаемости растворителя (обсуждалось выше), тем больше степень электролитической диссоциации растворенного вещества;
- *температура* - при повышении температуры степень электролитической диссоциации сильных электролитов, уменьшается; у слабых проходит через максимум;
- *концентрация растворенного вещества* - при разбавлении раствора степень электролитической диссоциации увеличивается вследствие усиления процесса сольватации ионов;
- *введение в раствор ионов, одноименных с продуктами диссоциации*, уменьшает степень диссоциации электролита (в соответствии с принципом Ле-Шателье). Так, при введении в раствор уксусной кислоты ацетат – ионов CH_3COO^- (прибавлением раствора ацетата натрия CH_3COONa) равновесие между недиссоциированными молекулами CH_3COOH и ионами CH_3COO^- и H+ сместится в сторону образования молекул кислоты и степень диссоциации кислоты уменьшится. Аналогичный эффект даст и введение в раствор катионов H+ .

Ионообменные реакции

Учитывая, что в растворе электролиты находятся в виде ионов, то реакции между растворами солей, оснований и кислот − это реакции обмена ионами, т. е. *ионообменные реакции*. Реакции обмена с участием ионов электролитов протекают в направлении образования **слабых электролитов**, **выделения газов** и **выпадения осадков**.

Существуют следующие правила для написания реакций ионного типа:

- формулы малодиссоциирующих веществ (осадков, газов, слабых электролитов, комплексных ионов) записывают в молекулярном виде;
- формулы хорошо диссоциирующих веществ (сильные электролиты) записывают в ионном виде;
- реакции обмена пишутся в молекулярном, молекулярно-ионном и ионном виде.

Например, гидроксид железа (III) образуется в результате взаимодействия достаточно концентрированных водных растворов нитрата железа (III) и гидроксида натрия. Молекулярное уравнение реакции:

$$Fe(NO_3)_3 + 3NaOH = Fe(OH)_3\downarrow + 3\ NaNO_3$$

Полное ионно-молекулярное уравнение реакции:

$$Fe^{3+} + 3NO_3^- + 3Na^+ + OH^- = Fe(OH)_{3\downarrow} + 3Na^+ + 3NO_3^-$$

Сильные электролиты – нитрат железа (III) и гидроксид натрия в растворе находятся в виде ионов. Гидроксид железа (III) − слабый электролит, поэтому ионов железа и гидроксид-ионов в растворе

практически не образуется. Следовательно, реагируют между собой только ионы Fe^{3+} и OH^- Исключив ионы Na^+ и NO_3^- из обеих частей уравнения, получаем сокращенное ионное уравнение:

$$Fe^{3+} + 3OH^- = Fe(OH)_3\downarrow$$

Водородный показатель водных растворов pH

Вода – слабый амфотерный электролит. Молекулы воды могут как отдавать, так и присоединять катионы H^+ (автопротолиз). В результате взаимодействия между молекулами в чистой воде содержатся, помимо молекул H_2O, гидроксид-ионы OH^- и катионы водорода водорода в виде H_3O^+ : $H_2O + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$.

Часто это равновесие изображают упрощенным уравнением:

$$H_2O \leftrightarrows H^+ + OH^-$$

Константа диссоциации воды при 22 ºС имеет значение:

$$К_д = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} = 1{,}8 \cdot 10^{-16} \qquad (1)$$

Учитывая, что масса 1 л воды при указанной температуре составляет 1000 г (плотность равна 1) и пренебрегая концентрацией диссоцированных молекул воды (ввиду их малой концентрации), можно вычислить молярную концентрацию воды $[H_2O]$:

$$[H_2O] = \frac{1000\ г}{18\ г/моль} = 55{,}56\ моль$$

Подставляя это значение в уравнение (1), получаем:

$$К_д = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{55{,}56} = 1{,}8 \cdot 10^{-16} \qquad (2)$$

или

$[H^+]\cdot[OH^-] = К_д\ [H_2O] = 1{,}8\cdot10^{-16}\cdot 55{,}56 = 10^{-14}$ (при 22 ºС)

$[H^+]\cdot[OH^-] = Кв$ (называют *ионным произведением воды*),

отсюда

$$Кв = К_д\ [H_2O] = 1{,}8\cdot10^{-16}\cdot 55{,}56 = 10^{-14}$$

$$Кв = 10^{-14} \text{ (при 22 ºС)} \qquad (3)$$

Итак, кроме константы диссоциации (Кд) вода как слабый электролит характеризуется ионным произведением воды (Кв)

Ионное произведение воды (Кв), равное произведению концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов, *величина* ***постоянная при определенной температуре***.

В чистой воде и нейтральных растворах концентрации ионов водорода равна концентрации гидроксид-ионов:

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Среда, в которой концентрация ионов водорода равна концентрации гидроксид-ионов $\mathbf{[H^+] = [OH^-]}$, называется ***нейтральной***.

Если $\mathbf{[H^+] > [OH^-]}$ – среда ***кислая*;**

если $\mathbf{[H^+] < [OH^-]}$ – среда ***щелочная***.

Зная концентрацию водородных ионов, легко вычислить концентрацию гидроксильных ионов. Например, в 0,01 N растворе соляной кислоты (сильный электролит, $\alpha \approx 1$) концентрация водородных ионов практически равна концентрации кислоты ($HCI \rightleftarrows H^+ + CI^-$):

$[H^+] = 0{,}01 = 10^{-2}$ моль /л. Подставив это значение в выражение (3),

$[OH^-] = 10^{-14} / 10^{-2} = 10^{-12}$ моль /л.

Содержание катионов водорода и гидроксид-ионов выражается также через *водородный показатель* pH. Чтобы не оперировать числами с отрицательным показателем степени, условились выражать среду раствора как отрицательный логарифм концентрация ионов водорода в растворе и назвали величину – *водородный показатель* (обозначается pH): $\mathbf{pH = - lg[H^+]}$

Реже используется

$$pOH = - lg[OH^-];$$

$$pH + pOH = 14 \text{ (для разбавленных растворов)}$$

В ***чистой воде и нейтральных растворах***, когда концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов равны,

$\mathbf{pH = pOH = - lg\ 10^{-7} = 7}$.

При **pH < 7** среда раствора называется ***кислой***. В кислых растворах концентрация катионов водорода больше концентрации гидроксид-ионов и, следовательно, больше 10^{-7} моль/л.

При **pH > 7** среда раствора называется ***щелочной*** (в щелочных растворах [OH–] > [H+], т. е. больше 10^{-7} моль/л).

Для точного измерения pH используют специальные приборы – иономеры (pH-метры), датчиками в которых служат стеклянные электроды.

Для приблизительного определения pH служат *кислотно-основные индикаторы* – это вещества, которые изменяют окраску в зависимости от pH раствора. Наиболее распространенными индикаторами являются лакмус, фенолфталеин и метилоранж, они ведут себя в растворе как слабые органические кислоты или основания.

Так, лакмус меняет окраску от красной до синей в интервале pH 5,0 −8,0; метиловый оранжевый – от желтой до красной при pH 4,4 −3,1; фенолфталеин – от бесцветной до малиновой в интервале pH 8,2 −10,0.

Для определения кислого или щелочного характера раствора широкое распространение получили *универсальные индикаторы*, представляющие собой пропитанные специально подобранной смесью индикаторов полоски фильтровальной бумаги , каждая из которых меняет свою окраску в *определенных интервалах* значений pH среды. Универсальный индикатор имеет цветную шкалу; сравнивая цвет универсального индикатора с цветной шкалой, можно установить pH этого раствора.

Зная величину pH или pOH, можно вычислить концентрацию ионов водорода $[H^+]$ или гидроксид -ионов $[OH^-]$ в растворе (помним, что среду раствора обычно выражают через концентрацию водородных ионов $[H^+]$).

Пример 1. Вычислить $[H^+]$ в растворе, если pH = 5,2.

Решение:

Так как pH = - lg $[H^+]$, то

- lg $[H^+]$ = 5,2. Значит $[H^+]=10^{-5,2} =1/10^{5,2} = 6,3 \cdot 10^{-6}$ моль/л

(моль/л – единица измерения молярной концентрации)

Ответ: концентрация ионов водорода $[H^+]$ равна $6,3 \cdot 10^{-6}$ моль/л

Пример 2. Вычислить $[H^+]$ и $[OH^-]$ в растворе, если pOH = 5,2.

Решение:

pH + pOH =14, находим значение pH, оно равно 14 – pOH= 14

– 5,2 = 8,8.

Далее такое же решение, как и в предыдущем примере:

pH = - lg $[H^+]$, отсюда

- lg $[H^+]$ = 8,8. $[H^+]=10^{-8,8}=1/10^{8,8}=$ $1,6\cdot10^{-9}$моль/л.

Если pOH = 5,2, то - lg $[OH^-]$ = 5,2; $[OH^-] = 10^{-5,2} =$ $6,3\cdot10^{-6}$ моль/л

Ответ: концентрация ионов водорода $[H^+]$ равна $1,6\cdot10^{-9}$моль/л, а концентрация гидроксид-ионов $[OH^-] = 6,3\cdot10^{-6}$ моль/л

Пример 3.

Концентрация ионов водорода $[H^+]$ в растворе равна $2,3\cdot10^{-3}$ моль/л, определить pH раствора.

Решение:

Так как pH = - lg $[H^+]$, подставляем приведенное значение $[H^+]$ в условиях задачи. Тогда pH = - lg $(2,3\cdot10^{-3})$ = - lg (0,0023) = 2,64

Ответ: pH раствора равен 2,64.

Концентрацию любого иона в растворе электролита вычисляют по формуле: C_M(иона) = C_M(электролита) $\cdot\ \alpha\cdot n$,

где C_M(иона) – молярная концентрация иона (моль/л)

C_M(электролита) – молярная концентрация электролита (моль/л)

α – степень диссоциации электролита

n – количество данных ионов, которое образуется при диссоциации одной молекулы электролита.

Если электролит очень слабый, то значение степени диссоциации (α) равно

$$\alpha = \sqrt{\frac{К_{дисс.}}{C_M(эл\text{-}та)}},\ \text{тогда}\ C_M(иона) = \sqrt{C_M \cdot К_{дисс.}}$$

Пример 4. Вычислить pH 0,001N раствора гидроксида натрия.

Решение:

NaOH – сильный электролит, в растворе распадается на ионы практически полностью по схеме:

$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$, степень диссоциации можно принять равной 1.

Концентрация гидроксид-ионов $[OH^-] = 0{,}001 \cdot 1 \cdot 1 = 10^{-3}$ моль/л.

Из $[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$ находим: $[H^+] = 10^{-14}/10^{-3} = 10^{-11}$ моль/л

Т.к. $pH = - \lg [H^+]$, подставляем найденное значение $[H^+] = =10^{-11}$. Тогда $pH = - \lg (10^{-11}) = 11$.

Пример 5. Вычислить $[H^+]$ и pH 0,2 N раствора уксусной кислоты.

Решение:

Уксусная кислота (CH_3COOH) относится к слабым электролитам, Кдисс (CH_3COOH) $= 1{,}8 \cdot 10^{-5}$.

Для слабых электролитов C_M(иона) $= \sqrt{C_M \cdot}$ Кдисс,

получаем: $[H^+] = \sqrt{C_{CH_3COOH} \cdot K_{дисс\ (CH_3COOH)}} = \sqrt{1{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}2} = \sqrt{0{,}36 \cdot 10^{-5}} = 1{,}9 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Так как $pH = - \lg [H^+]$, тогда $pH = - \lg (1{,}9 \cdot 10^{-3}) = - \lg (0{,}0019) = 2{,}72$

Ответ: $[H^+] = 1{,}9 \cdot 10^{-3}$ моль/л; pH =2,72

Произведение растворимости

Твердые вещества характеризуются различной растворимостью в воде. Наряду с хорошо растворимыми веществами существуют

малорастворимые и практически нерастворимые. Однако абсолютно нерастворимых веществ в природе нет. Любое вещество, хотя бы в ничтожной степени, но все же обладает растворимостью.

Растворимость вещества оценивается по концентрации его насыщенного раствора. Концентрация насыщенного раствора малорастворимого или практически нерастворимого вещества очень мала, т.е. раствор очень разбавлен. Если растворенное вещество является электролитом, то оно в очень разбавленном растворе практически нацело диссоциировано на ионы.

В насыщенном растворе практически нерастворимого вещества устанавливается равновесие между двумя противоположно направленными процессами: растворение и осаждение. Рассмотрим равновесие между твердым осадком малорастворимой соли, например $CaCO_3$, и её ионами в растворе:

$$\underset{\text{твердый}}{CaCO_3} \leftrightarrows \underset{\text{раствор}}{Ca^{2+} + CO_3^{2-}}$$

В насыщенном водном растворе малорастворимого сильного электролита произведение концентрации ионов при данной температуре есть величина постоянная, называемая произведением растворимости. Произведение растворимости обозначают знаком ПР с индексом того электролита, о котором идет речь. Для вышеприведенного примера: $[Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] = ПР\ (CaCO_3)$.

Постоянство произведения концентрации ионов следует из выражения для константы равновесия применительно к равновесию твердое вещество ⇄ его насыщенный водный раствор:

$$K = \frac{[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]}{[CaCO_3]} \qquad \text{или}$$

$$[Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = K\,[CaCO_3] = ПР\,(CaCO_3)$$

Если вещество является сильным электролитом и мало растворимым в воде, то это вещество находится в системе в твердом виде и концентрация его практически постоянна, и, таким образом, эта постоянная величина включается в выражение для константы равновесия.

Величина произведения растворимости характеризует растворимость малорастворимых и практически нерастворимых веществ (электролитов) при постоянной температуре. Значения ПР приводятся в справочниках и их легко найти.

Произведение растворимости позволяет вычислить концентрацию насыщенного раствора малорастворимого или практически нерастворимого электролита.

Произведение растворимости позволяет предвидеть выпадение осадка, а также условия его растворения:

- если произведение концентрации ионов в растворе превышает величину ПР, то осадок выпадет;
- если произведение концентрации ионов в растворе не достигает величины ПР, осадок не образуется;
- если в насыщенном растворе имеется осадок, и произведение концентрации ионов в растворе становится меньше величины ПР (к примеру, если один из ионов будет связываться в молекулу или малодисоциирующий ион), осадок растворится.

Связывание одного из ионов малорастворимого вещества в растворе в молекулу или малодисоциирующий ион нарушает равновесие между осадком и раствором с дальнейшим переходом осадка в раствор. При приливании к практически нерастворимому карбонату кальция соляной кислоты ($HCI \leftrightarrows H^+ + CI^-$), ионы водорода будут связываться с ионами CO_3^{2-}, образуя сначала ионы HCO_3^-, а затем молекулы H_2CO_3. Это приведет к нарушению равновесия между осадком $CaCO_3$ и его ионами в растворе, и произведение концентрации ионов $[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$ станет меньше ПР ($CaCO_3$), что вызовет переход осадка в раствор. Избыток соляной кислоты полностью растворяет осадок.

Контроль усвоения темы

1. Растворы (определение). Физическая и химическая теории образования растворов.

2. Разбавленные растворы. Насыщенные растворы. Пересыщенные растворы. Растворимость вещества.

3. Термодинамика процесса растворения твёрдого вещества в жидкости. Движущая сила растворения. Молярная энтальпия растворения вещества.

4. Укажите стадии, на которые упрощенно можно разделить процесс растворения вещества в воде. Какая из них для большинства солей является эндотермическим, а какая - экзотермическим процессом?

5. Как называются реакции, идущие с выделением тепла; с поглощением тепла? Какой знак имеют значения их энтальпий?

6. Почему все кислоты и щелочи растворяются в воде с выделением тепла, а большинство солей – с поглощением?

7. Найдите в справочнике соль, которая растворяется с выделением тепла и объясните причину этого явления.

1. Почему энтальпия взаимодействия гидроксида натрия с различными сильными кислотами имеет одинаковое значение?

10. Что является движущей силой электролитической диссоциации? Как зависит способность электролитов к диссоциации от вида химической связи? Привести примеры.

11. Какие вещества называют электролитами? По какому критерию их разделяют на сильные и слабые электролиты?

12. Указать, какие из перечисленных соединений являются электролитами и написать уравнения их электролитической диссоциации: HNO_3, $NaOH$, $FeCl_3$, C_2H_5OH, CH_3COOH, C_6H_6, $Al_2(SO_4)_3$, $(CH_3)_2O$, CH_3COONH_4, H_3PO_4.

13. Что такое константа диссоциации? От каких факторов зависитэта величина? Какие факторы не влияют на константу диссоциации?

14. Что называется ионным произведением воды, его значение при 22^0C.

15. pH одного раствора равен 3, другого 6. Определить, в котором из растворов объемом 1 л концентрация $[H^+]$ больше и во сколько раз?

16. Вычислить $[H^+]$ в растворе, если pH = 6,2.

17. Вычислить pH 0,01N раствора уксусной кислоты. Степень диссоциации кислоты в растворе равна 0,042.

18. Определить pH раствора, в 1 л которого содержится 0,1 г гидроксида натрия.

19. Что называется произведением растворимости? Каковы условия образования и растворения осадков?

20. Составить ионные и молекулярные уравнения следующих реакций:

а) $CH_3COOH + NaOH = \ldots$

б) $Zn(OH)_2 + HNO_3 = \ldots$

в) $CuSO_4 + H_2S = \ldots$

г) $BaCO_3 + HCl = \ldots$

Приложение

Произведение растворимости малорастворимых веществ (при 18-25^{0}C)

Вещество	ПР	Вещество	ПР
AgBr	$6 \cdot 10^{-13}$	$Cr(OH)_3$	$1 \cdot 10^{-30}$
AgCN	$7 \cdot 10^{-15}$	$Cu(OH)_2$	$6 \cdot 10^{-20}$
Ag_2S	$6 \cdot 10^{-50}$	$Fe(OH)_2$	$1 \cdot 10^{-15}$
AgSCN	$1,1 \cdot 10^{-12}$	$Fe(OH)_3$	$1 \cdot 10^{-38}$
AgCI	$1,8 \cdot 10^{-10}$	$Mg(OH)_2$	$6 \cdot 10^{-12}$
AgI	$1,1 \cdot 10^{-16}$	$Mn(OH)_2$	$1 \cdot 10^{-14}$
$AI(OH)_3$	$1 \cdot 10^{-33}$	$Ni(OH)_2$	$1 \cdot 10^{-14}$
$Ca(OH)_2$	$8 \cdot 10^{-6}$	$Zn(OH)_2$	$1 \cdot 10^{-15}$

$Cd(OH)_2$	$1 \cdot 10^{-14}$	$Co(OH)_2$	$2 \cdot 10^{-16}$
CuS	$1 \cdot 10^{-14}$	FeS	$1 \cdot 10^{-22}$
CdS	$1 \cdot 10^{-28}$	CoS	$1 \cdot 10^{-21}$
ZnS	$1 \cdot 10^{-24}$	MnS	$1 \cdot 10^{-16}$

5.2. Гидролиз солей

Соли, подвергающиеся гидролизу

Гидролизом называется *обменная* реакция любого вещества с водой («гидро» - вода, «лизис» - разложение). Гидролиз солей - частный случай данного процесса, приводящий к полному разложению соли или изменению ее состава, при этом наиболее важным следствием процесса гидролиза соли является **изменение pH среды** при протекании данного процесса.

Движущей силой процесса гидролиза является ***связывание ионов, образующих соль, в молекулы или ионы слабого электролита.***

Таким образом, **возможность и эффективность процесса гидролиза** определяется набором несложных правил:

- ❖ Гидролизу подвергаются соли, образованные ***слабой кислотой*** или ***слабым основанием.*** Соли, в состав которых входят остатки только сильных электролитов, гидролизу не подвергаются.
- ❖ Если соль содержит остатки ***одного*** слабого электролита, то при обычных условиях в с случае многозарядных ионов гидролиз протекает, как правило, только ***по первой стадии и обратимо***.
- ❖ Если соль образована как слабой кислотой, так и слабым основанием или продукты гидролиза выводятся из сферы реакции в виде малорастворимого или летучего соединения, то гидролиз протекает до конца, т.е. до образования исходных слабых электролитов, и ***необратимо***.

Запись процессов гидролиза. Характер среды в растворах солей, подвергающихся гидролизу

При записи реакций гидролиза различают три формы:

1) *сокращенная ионная форма* - показывает лишь частицы, непосредственно участвующие во взаимодействии;

2) *полная ионная форма* - включает, помимо вышеуказанных, также частицы, не принимавшие участия в процессе, т.е. ионы, присутствующие в растворе, но оставшиеся неизменными как до, так и после реакции;

3) *молекулярная форма* - условная, поскольку реально в растворе все частицы находятся в виде, соответствующем полной ионной форме. Положительно и отрицательно заряженные ионы объединяются в нейтральные частицы. Запись позволяет в более компактной форме представить результат процесса гидролиза, констатировать образование кислых и основных солей;

4) *следует помнить:* при растворении соли в воде процессу гидролиза предшествует процесс электролитической диссоциации этого вещества, поэтому необходимо:

- написать уравнение процесса электролитической диссоциации соли;
- выделить ион (ионы), являющиеся остатками *слабого* электролита;
- записать взаимодействие этого иона (ионов) с водой в сокрвщенной ионной, полной ионной и молекулярной формах;
- характер среды (кислая, нейтральная, щелочная) и

область pH в растворе соли (наиболее наглядно выявляются при записи сокращенной ионной формы).

Пример 1.

Написать реакцию гидролиза метасиликата натрия

а) процесс электролитической диссоциации соли:

$Na_2SiO_3 \rightarrow 2Na^+ + \underline{SiO_3}^{2-}$

Соль можно представить как результат взаимодействия основания NaOH (сильный электролит) с кислотой H_2SiO_3 (слабый электролит). Чертой выделен ион SiO_3^{2-} как остаток слабого электролита H_2SiO_3. Следовательно, ион SiO_3^{2-} будет забирать у молекулы воды $\underline{H}OH$ ион H^+ и присоединять его к себе; при этом в раствор поступит свободный ион OH^-.

б) поскольку соль содержит двухзарядный остаток *одного* слабого электролита, гидролиз протекает по первой стадии, т.е. с присоединением к иону SiO_3^{2-} одного иона H^+, и обратимо:

$SiO_3^{2-} + \underline{H}OH \leftrightarrows HSiO_3^{2-} + \underline{\mathbf{OH}}$

Это сокращенная ионная форма, показывающая суть процесса, протекающего в растворе.

Таким образом, в результате гидролиза соли Na_2SiO_3 в раствор поступают свободные (точнее, гидратированные) ионы OH^-, создается щелочная среда (область pH>7).

в) для записи полной ионной формы, характеризующей *полный ионный состав раствора* до и после реакции, добавим в левую и правую часть уравнения, соответствующего сокращенной ионной форме, ионы Na^+, не принимавшие участия в процессе:

$2Na^+ + SiO_3^{2-} + \underline{H}OH \leftrightarrows 2Na^+ + HSiO_3^{2-} + OH^-$

г) запишем молекулярную форму, объединив попарно положительно и отрицательно заряженные частицы с образованием нейтральных: $Na_2SiO_3 + H_2O \leftrightarrows Na\mathbf{H}SiO_3 + NaOH$

Таким образом, в результате гидролиза соли, образованной *слабой кислотой* и сильным основанием, протекает по аниону; образуется *кислая* соль. В растворе соли создается *щелочная* среда.

Пример 2. Гидролиз хлорида алюминия

а) процесс электролитической диссоциации соли:

$AlCl_3 \rightarrow \underline{Al^{3+}} + 3Cl^-$

Соль можно представить как результат взаимодействия основания $Al(OH)_3$ (слабый электролит) с кислотой HCl (сильный электролит). Чертой выделен ион Al^{3+} как остаток слабого электролита $Al(OH)_3$. Следовательно, ион Al^{3+} будет забирать у молекулы воды $H\underline{OH}$ ион OH^- и присоединять его к себе; при этом в раствор поступит свободный ион H^+.

б) поскольку соль содержит трехзарядный остаток *одного* слабого электролита, гидролиз протекает по первой стадии, т.е. с присоединением к иону Al^{3+} одного иона OH^- , и обратимо:

$Al^{3+} + \underline{H}OH \leftrightarrows AlOH^{2+} + \underline{\mathbf{H}^+}$

Это сокращенная ионная форма, показывающая суть процесса, протекающего в растворе.

Таким образом, гидролиз протекает по катиону; в результате гидролиза соли в раствор поступают свободные (точнее, гидратированные) ионы H^+, создается кислая среда (область pH<7).

в) для записи полной ионной формы, характеризующей *полный ионный состав раствора* до и после реакции, добавим в левую и правую часть уравнения, соответствующего сокращенной ионной форме, ионы Cl^-, не принимавшие участия в процессе: $Al^{3+} + 3Cl^- + \underline{H}OH \leftrightarrows AlOH^{2+} + \underline{\ }3Cl^- + H^+$

г) запишем молекулярную форму, объединив попарно положительно и отрицательно заряженные частицы с образованием нейтральных: $AlCl_3 + H_2O \leftrightarrows Al(OH)Cl_2 + HCl$

Таким образом, в результате гидролиза соли, образованной *слабым основанием* и сильной кислотой, образуется *основная* соль. В растворе соли создается *кислая* среда.

Пример 3. Гидролиз карбоната аммония

$(NH_4)_2CO_3 \rightarrow 2\underline{NH_4}^+ + \underline{CO_3}^{2-}$

Соль содержит остатки слабого основания NH_4OH и слабой кислоты H_2CO_3. Следовательно, гидролиз протекает как по катиону, так и по аниону. При этом полная и сокращенная ионные формы совпадают по виду, поскольку все присутствующие в растворе ионы принимают участие в процессе:

ионная форма:

$2\underline{NH_4}^+ + CO_3^{2-} + 2\underline{H}OH \rightarrow 2NH_4OH + H_2CO_3$

молекулярная форма:

$(NH_4)_2CO_3 + 2\underline{H}OH \rightarrow 2NH_4OH + H_2CO_3$ или

$(NH_4)_2CO_3 + 2\underline{H}OH \rightarrow 2NH_3\uparrow + CO_2\uparrow + 3H_2O.$

Таким образом, в результате гидролиза соли, образованной *слабым основанием* и *слабой кислотой*, образуются слабые кислота и основание. Характер среды в растворе соли близок к нейтральному(смещение в кислую или щелочную области определяется соотношением силы образуемых электролитов).

Многие соли, образованные слабой кислотой и слабым основанием, в растворе не существуют, так как подвергаются гидролизу и, следовательно, разлагаются в момент образования.

Соль гидролизуется *полностью и необратимо*, когда продукты гидролиза выводятся из сферы реакции (раствора) в виде малорастворимых или летучих соединений.

Влияние факторов на процессы гидролиза

Эффективность процесса гидролиза определяется **степенью гидролиза h**, которая показывает, какая доля молекул (в долях единицы или процентах от общего количества в растворе) подверглась гидролизу:

$$h = \frac{C_{гидр.}}{C_{общ.}} \text{ x } 100\%$$

Факторы, влияющие на степень гидролиза:

- природа соли, а именно сила кислоты и сила основания, образующих соль;
- температура;
- концентрация соли
- характер среды.

Влияние природы соли на степень гидролиза

Степень гидролиза тем больше, чем слабее кислота или основание, образовавшие соль.

Степень гидролиза ***по катиону*** увеличивается в ряду:

$Cd^{2+} < Mg^{2+} < Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < NH_4^+ < Cu^{2+} <$
$< Pb^{2+} < Zn^{2+} < Al^{3+} < Cr^{3+} < Fe^{3+}$

Степень гидролиза ***по аниону*** увеличивается в ряду:

$F^- < NO_2^- < CH_3COO^- < HCO_3^- < HS^- < SO_3^{2-} < HPO_4^{2-} <$
$CO_3^{2-} < PO_4^{3-} < S^{2-} < SiO_3^{2-}$.

Особенно сильно гидролизуются соли, образованные слабой кислотой и сильным основанием. Однако даже в этом случае степень гидролиза невелика и не превышает 1%. Поэтому при приготовлении водных растворов солей реакциями гидролиза обычно пренебрегают.

В некоторых случаях гидролиз соли, образованной слабой кислотой и слабым основанием, протекает практически до конца, то есть до образования исходных слабых электролитов. Это происходит в случаях когда продукты гидролиза выводятся из сферы реакции в виде малорастворимого вещества или газа:

$$Al_2S_3 + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$$

Такие соли в водных растворах не существуют, их нельзя получить по реакции обмена в водных растворах (гидролизуются в момент образования), поэтому их получают безводным путем, например, спеканием. Примером таких солей могут служить сульфиды, сульфиты, карбонаты и метасиликаты Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}.

Влияние температуры на степень гидролиза

Учитывая, что процесс гидролиза - эндотермическая реакция, следует ожидать, что повышение температуры способствует смещению химического равновесия данного обратимого процесса вправо, т.е. в направлении усиления гидролиза. Это выражается как в увеличении степени гидролиза по первой стадии, так и в возможности гидролиза по последующим стадиям (если гидролиз протекает по катиону многокислотного основания или по аниону многоосновной кислоты). Так, гидролиз карбоната натрия, который при обычных условиях протекает лишь по первой стадии:

$Na_2\underline{CO_3} + \underline{H}OH \leftrightarrows NaOH + NaHCO_3$,

при нагревании усиливается, и в результате образования H_2CO_3 на второй стадии процесса:

$Na\underline{HCO_3} + \underline{H}OH \leftrightarrows NaOH + H_2CO_3$

выделяется углекислый газ CO_2:

$H_2CO_3 \leftrightarrows CO_2\uparrow + H_2O$.

Влияние концентрации соли (разбавления) на степень гидролиза

В соответствии с принципом Ле-Шателье добавление воды, приводящее к уменьшению концентрации в растворе продуктов гидролиза, способствует смещению химического равновесия реакции вправо, т.е. в направлении увеличения степени гидролиза соли.

Влияние добавок кислоты или щелочи на степень гидролиза соли

При обратимом гидролизе солей в раствор поступают ионы H^+ (если гидролиз идет по аниону) или OH^- (если гидролиз идет по катиону), поэтому добавление кислоты или основания может способствовать подавлению или усилению гидролиза соли в соответствии с принципом Ле-Шателье. Так, в процессе гидролиза метасиликата натрия (см. выше)

$$SiO_3^{2-} + \underline{H}OH \leftrightarrows HSiO_3^{2-} + \underline{\mathbf{OH^-}}$$

добавление щелочи приведет к подавлению гидролиза соли, а в реакции с участием хлорида алюминия (см. выше)

$$Al^{3+} + \underline{H}OH \leftrightarrows AlOH^{2+} + \underline{\mathbf{H^+}}$$

добавление щелочи, напротив, усилит процесс гидролиза вследствие связывания ионов H^+ с образованием молекул H_2O и, соответственно, смещения равновесия реакции вправо.

Контроль усвоения темы

1. Что называется гидролизом? Можно ли назвать гидролизом реакцию взаимодействия бария с водой? Ответ обоснуйте.

2. Что является движущей силой гидролиза? Почему гидролизу не подвергаются соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием?

3. В каком случае гидролиз протекает необратимо? Почему такие соли не существуют в растворе? Какие вещества образуются в результате взаимодействия хлорида хрома (III) с сульфидом натрия: а) сульфид хрома (III); б) сероводород и гидроксид хрома (III). Ответ подтвердите уравнениями реакций.

4. Почему добавление питьевой соды (гидрокарбоната натрия) в тесто способствует его разрыхлению? Ответ подтвердите уравнением реакции.

5. Расположите соли в порядке увеличения степени гидролиза по первой стадии при одинаковых условиях: а) сульфит натрия, метасиликат натрия, ортофосфат натрия, сульфид натрия, карбонат натрия; б) хлорид железа(II), хлорид алюминия, хлорид железа(III), хлорид цинка, хлорид магния. Ответ обоснуйте.

6. Привести примеры растворимых в воде солей, среда растворов которых нейтральная, кислая, щелочная. Написать уравнения их гидролиза в молекулярном и молекулярно-ионном виде.

7. Привести примеры солей, гидролиз которых идет только по катиону, только по аниону, по катиону и по аниону одновременно. Написать уравнения их гидролиза в молекулярном имолекулярно-ионном виде.

8. Привести примеры солей, гидролиз которых возможен по одной, двум и трем ступеням. Написать уравнения их гидролиза в молекулярном и молекулярно-ионном виде.

9. Написать в ионном и молекулярном виде уравнения гидролиза соединений, образующихся при взаимодействии: а) сульфата хрома (III) и карбоната натрия б) нитрата алюминия и сульфида калия.

10. Как влияет добавление растворов KOH, $ZnCl_2$, Na_2S, соляной кислоты и твердого NaCl на гидролиз карбоната калия (гидролиз усиливается, ослабляется, влияния не наблюдается?). Ответ обоснуйте.

11. Как влияет добавление растворов NaOH, Na_2CO_3, $Al_2(SO_4)_3$, серной кислоты и твердого K_2SO_4 на гидролиз хлорида цинка (гидролиз усиливается, ослабляется, влияния не наблюдается?). Ответ обоснуйте.

12. Написать в молекулярном и ионном виде уравнения трех стадий гидролиза хлорида железа (III). Объяснить, почему при комнатной температуре гидролиз идет только по первой стадии, а при кипячении раствора – по трем стадиям.

5.3. Приготовление растворов заданной концентрации. Основные типы расчетных задач

Введение

Раствор, в первую очередь водный - это среда, в которой протекает большинство (примерно 99%) всех известных химических и биологических процессов. Необходимость исследования и использования растворов при выполнении курсовых, дипломных работ, а также в будущей научной и профессиональной деятельности предусматривает знание основных способов выражения концентрации растворов, умение приготовить раствор заданной концентрации различными способами, выполнить необходимые для этого расчеты. Программа курса химии общеобразовательной средней школы предусматривает, как правило, решение простейших задач данного типа с использованием понятия «массовая доля». Перечень школ, в которых реализуется углубленное изучение химии, в том числе в плане рассматриваемых задач, невелик. В связи с этим расчеты по приготовлению растворов заданной концентрации являются одним из наиболее сложных разделов вузовской дисциплины «Неорганическая и аналитическая химия». Помощь в изучении этого раздела, в первую очередь для студентов заочной формы обучения, бесспорно необходима.

Опыт автора, основанный на преподавании в школах курса, связанного с решением сложных химических задач, и обучении студентов в вузе позволяет сделать вывод о том, что современные

школьники и студенты предпочитают мыслить алгоритмически, что вполне естественно с учетом компьютеризации обучения.

Именно такой подход реализуется в данном руководстве к выполнению расчетов указанного типа.

Основные понятия и определения

Раствор (истинный) - это гомогенная (однородная) система переменного состава, состоящая из двух или более компонентов и продуктов их взаимодействия.

Например, водный раствор серной кислоты состоит из молекул H_2O, H_2SO_4 и продуктов их взаимодействия: ионов H_3O^+, HSO_4^-, SO_4^{2-}.

Агрегатное состояние раствора может быть жидким (например, растворы кислот, щелочей), твердым (сплавы), газообразным (воздух).

Растворитель в смеси веществ выделяют по признакам:

а) если смешиваемые вещества находятся в разных агрегатных состояниях, то растворителем является вещество, агрегатное состояние которого совпадает с агрегатным состоянием полученного раствора.

Например, при смешении соли и воды растворителем является вода, поскольку полученный раствор представляет собой жидкость. Палладий, насыщенный водородом, является разновидностью твердого раствора, растворитель - благородный металл палладий.

б) если смешиваемые вещества находятся в одинаковых агрегатных состояниях, то растворителем является вещество, которого взято больше.

Так, в смеси спирт — вода растворителем может являться как тот, так и другой компонент смеси в зависимости от их количественного соотношения. То же самое можно сказать о сплавах металлов, смесях газов (в частности, в соответствии с определением, в составе воздуха растворителем является азот).

Растворимостью называется способность частиц вещества (молекул, атомов, ионов) равномерно распределяться в объеме растворителя.

Растворимость может быть ограниченной или неограниченной. В случае ограниченной растворимости учитывают **коэффициент растворимости (S)**, характеризующий максимальную массу вещества (в граммах), способную растворяться в 100 г воды (или иного растворителя) при определенной температуре. В случае газов растворимость выражают максимальным объемом газа (в литрах), который растворяется в 1 л воды (или иного растворителя) при данных температуре и давлении.

С учетом исключительной роли воды как растворителя в дальнейшем обсуждении будут рассматриваться лишь водные растворы.

Твердые вещества по растворимости в воде при обычных условиях (температура 20°С) можно подразделить на хорошо растворимые ($S > 1$ г), малорастворимые ($S = 0{,}01 - 1{,}0$ г) и практически нерастворимые ($S < 0{,}01$ г). При этом следует помнить, что нельзя полностью отрицать растворимость какого-либо вещества, абсолютно нерастворимых веществ не существует.

Примером малорастворимых в воде веществ могут служить твердые вещества: гипс, сульфат свинца; жидкие вещества: диэтиловый эфир, бензол; газообразные вещества: метан, азот, кислород.

Примером хорошо растворимых веществ в воде могут служить твердые вещества: сахар, медный купорос, гидроксид натрия; жидкие вещества: спирт, ацетон; газообразные вещества: хлороводород, аммиак.

Растворимость большинства (но не всех!) твердых веществ с увеличением температуры увеличивается, а растворимость газов, наоборот, уменьшается.

Мерой растворимости вещества при данных условиях является его *содержание* в ***насыщенном*** растворе. В процессе растворения вещество равномерно распределяется по всему объему растворителя благодаря диффузии. Процесс растворения вещества находится в динамическом равновесии с процессом кристаллизации этого вещества: скорость растворения вещества равна его скорости кристаллизации.

По соотношению числа частиц, переходящих в раствор и удаляющихся из раствора, различают растворы *насыщенные, ненасыщенные и пересыщенные*. Раствор, в котором данное вещество при данной температуре больше не растворяется (раствор, находящийся в динамическом равновесии с растворяемым веществом) называют ***насыщенным*****,** а раствор, в котором находится меньше вещества, чем можно растворить, называется ***ненасыщенным.*** В ***пересыщенном*** растворе вещества находится больше, чем в насыщенном растворе при той же температуре. Получение пересыщенного раствора

заключается в приготовлении насыщенного раствора при повышенной температуре с последующим его охлаждением, исключая действия, вызывающие кристаллизацию растворенного вещества. Пересыщенные растворы очень неустойчивы, небольшое встряхивание раствора или внесение кристаллика вещества вызывает кристаллизацию растворенного вещества. Пересыщенные растворы используют для очистки веществ от примесей методом кристаллизации: находящиеся в растворе примеси не выпадают в осадок, так как раствор по отношению к ним является ненасыщенным.

Способы выражения состава растворов

Концентрацией раствора называется соотношение между количествами, массами, объемами растворенного вещества и растворителя.

Поскольку для оценки этого соотношения можно использовать разные единицы измерения величин, существует достаточно большое разнообразие способов выражения состава растворов.

Количественные способы выражения состава растворов

Важнейшими являются следующие:

а) **массовая доля** (процентная концентрация) - показывает, сколько граммов вещества содержится в 100 г раствора.

Обозначение: **ω** ; единицы измерения - **доли единицы или %**

$$w(\textit{вещества}) = \frac{m(\textit{вещества})}{m(\textit{раствора})} \qquad (1)$$

Например, запись 25% NaOH означает, что в 100 г раствора содержится 25 г NaOH и 75 г H_2O.

Несложно выявить взаимосвязь между массовой долей вещества в насыщенном растворе и растворимостью:

$$w(вещества) = \frac{S}{S + 100} \qquad (2)$$

б) **молярная концентрация** - характеризует количество вещества (моль), которое содержится в 1 л раствора.

Обозначение: **См**; единица измерения - **моль/л**

$$C_{\text{м}}(вещества) = \frac{\nu(вещества)}{V(раствора)} \qquad (3)$$

Так, запись 2М H_2SO_4 означает, что в 1 л раствора содержится 2 моль H_2SO_4.

Раствор с содержанием растворенного вещества 1 моль/л называется *одномолярным*; 0,1 моль/л - *децимолярньм*; 0,01 моль/л - - сантимолярным; 0,001 моль/л - *миллимолярным.*

в) **нормальная (или эквивалентная) концентрация** - показывает, сколько моль эквивалентов вещества содержится в 1 л раствора.

Обозначение: **С1/z**; единица измерения – **моль/л**.

$$C\frac{1}{z}(вещества) = \frac{\nu\frac{1}{z}(вещества)}{V(раствора)} \qquad (4)$$

Например, в 1 л 5 н H_3PO_4 содержится 5 моль - эквивалентов H_3PO_4. Соответственно используются приставки деци-, санти-и милли- в названиях растворов.

Также могут использоваться иные способы оценки состава растворов:

г) **моляльная концентрация** - характеризует количество вещества(моль), содержащееся в 1000 г H_2O.

Обозначение: **Cm**; единица измерения - **моль/кг H_2O**.

Эта разновидность концентрации используется в том случае, когда необходимо исключить зависимость от температуры, тогда как молярная и нормальная концентрация изменяется с температурой вследствие изменения объема.

д) **объемная доля** - отношение объема компонента раствора к общему объему раствора.

Обозначение: **φ**; единицы измерения - **доли единицы или %**.

$$\varphi\left(вещества\right)=\frac{V(вещества)}{V(раствора)} \qquad (5)$$

Используется для характеристики состава смесей газов.

е) **молярная доля** - отношение количества вещества компонента (моль) к общему количеству веществ в растворе.

Обозначение: **χ**; единицы измерения - **доли единицы или %.**

$$\chi\left(вещества\right)=\frac{\nu(вещества)}{\sum\nu(раствора)} \qquad (6)$$

В задачах рассматриваемого типа также используются *следующие формулы и соотношения:*

1) **ν — количество вещества (моль)**

$$\nu\left(вещества\right)=\frac{m(вещества)}{M(вещества)} \qquad (7)$$

для газов:

$$\nu\left(газа\right)=\frac{V(газа)}{Vm} \qquad (8)$$

где Vm = 22,4 л/моль - молярный объем любого газа при нормальных условиях.

2) **M1/z - молярная масса эквивалента вещества, г/моль(экв)**

$$M\frac{1}{z}(кислоты)=\frac{M(кислоты)}{z} \qquad (9)$$

где z - основность кислоты, которая в общем случае равна числу ионов H^+, входящих в состав ее молекулы. При рассмотрении конкретной химической реакции **n** соответствует числу H^+, замещаемых в данной реакции на ионы металла. Так, в общем случае для H_3PO_4 z = 3; в реакции

H_3PO_4+ 2NaOH→Na_2HPO_4+2H_2O для H_3PO_4 z = 2.

$$M\frac{1}{z}(основания)=\frac{M(основания)}{z} \qquad (10)$$

где **z** - кислотность основания, которая определяется числом ионов OH^-, входящих в состав основания (в общем случае) или числом ионов OH^-, замещенных на кислотные остатки (с учетом конкретной химической реакции). Например, для $Ba(OH)_2$ z=2; в реакции $Ba(OH)_2$+HC1→BaOHC1+H_2O для $Ba(OH)_2$ z = 1.

$$M\frac{1}{z}(соли)=\frac{M(соли)}{z} \qquad (11)$$

z - произведение степени окисления металла, образующего соль, на число его атомов.

Пример: для $A1_2(SO_4)_3$ z = 3·2 = 6.

3) **v1/z - количество эквивалентов вещества моль(экв)**

$$\nu\frac{1}{z}(вещества)=\frac{m(вещества)}{M\frac{1}{z}(вещества)} \qquad (12)$$

4) **Взаимосвязь между массой и объемом жидкости**

$$m = V\cdot\rho \qquad (13)$$

где ρ - плотность жидкости (г/мл)

Значения плотности растворов различной концентрации содержатся в справочной литературе.

Расчеты с использованием понятия «растворимость»

(приготовление насыщенных растворов)

Задача 1. Чему равна массовая доля $AlCl_3$ в насыщенном растворе этого вещества при температуре 20°С?

Дано:

t = 20°C S=45,9 г
ω($AlCl_3$) - ?

Решение:

В соответствии с формулой (2):

$$\omega(AlCl_3)=\frac{S}{S+100}=\frac{45.9г}{145.9г}=0{,}315$$ (или 31,5%)

Задача 2. Рассчитайте минимальную массу K_2CO_3, необходимую для приготовления насыщенного при температуре 20°С раствора этого вещества объемом 300 мл.

Справочные данные: при t = 20°C S = 110,5 г/100 г H_2O Плотность раствора уточняется по справочнику после расчета концентрации.

Дано:	Решение:
t = 20°C S = 110,5 г V(раствора)=300мл	Массу K_2CO_3 можно определить лишь с учетом его массовой доли в растворе: $\omega(K_2CO_3) = \frac{S}{S+100} = \frac{110,5г}{210,5г} = 0,525$ (или 52,5%)
m(K_2CO_3) - ?	

Уточняем плотность раствора по справочнику: плотность составляет 1,567 г/мл при ω(K_2CO_3) = 53%.

В соответствии с формулой (1)

m (K_2CO_3) = m (раствора)· ω(K_2CO_3)

m (раствора) = V(раствора) · ρ(раствора) (формула (13)).

m (раствора) = 300мл ·1,567 г/мл = 470,1 г

Следовательно, m (K_2CO_3) = 470,1 г · 0,525 = 246,8 г.

Приготовление раствора путем смешения вещества и растворителя

Алгоритм решения задачи:

1) записать формулу для расчета соответствующей разновидности концентрации;

2) выяснить, какие величины известны и что необходимо уточнить;

3) рассчитать недостающие величины;

4) выполнить окончательный расчет в соответствии с условием задачи;

Задача 1. Рассчитайте массу нитрата калия и объем воды, которые нужно взять для приготовления раствора с массовой долей KNO_3 16% объемом 500 мл. Плотность воды 1,0 г/мл; плотность полученного раствора 1,103 г/мл.

Решение:

Дано:
V(раствора)=500мл
ρ(раствора)=1,103г/мл
ω(KNO_3)=16%= 0,16
ρ(H_2O)=1.0 г/мл
m(KNO_3)-? V(H_2O)-?

Записываем формулу для расчета массовой доли вещества:

$$\omega(KNO_3) = \frac{m(KNO_3)}{m(раствора)}$$

Для нахождения искомой величины, а именно m(KNO_3), необходимо уточнить m(раствора):

m(раствора) = V(р-ра) · ρ(р-ра) = 500мл·1,103г/мл=551,5г

Следовательно, m(KNO_3)=m(р-ра) · ω(KNO_3)=551,5г·0,16=88,2г

m(H_2O)=m(раствора) - m(KNO_3)=551,5г-88,2г=463,3г

$$V(H_2O) = \frac{m(H_2O)}{\rho(H_2O)} = \frac{463.3г}{1г/мл} = 463,3мл$$

Таким образом, для получения 16%-ного раствора KNO_3 объемом 500 мл необходимо смешать 88,2 г KNO_3 и 463 мл H_2O или поместить в мерную колбу на 500 мл 88,2 г KNO_3 и довести объем водой до метки.

Задача 2 Выполнить расчеты, необходимые для приготовления 2М раствора сульфата меди (II) объемом 100 мл.

Дано:
V(раствора)=100мл
См($CuSO_4$)=2моль/л
m($CuSO_4$)-?

Решение:

Запишем формулу для расчета молярной концентрации:

$$C_M(CuSO_4) = \frac{\nu(CuSO_4)}{V(раствора)}$$

Из формулы находим ν($CuSO_4$), что позволит затем рассчитать m($CuSO_4$).

ν ($CuSO_4$)= См ($CuSO_4$) · V(раствора) = 2 моль/л·0,1 л = 0,2 моль

Из формулы (7):

m($CuSO_4$) = ν ($CuSO_4$)·M($CuSO_4$) = 0,2 моль·160 г/моль = 32 г.

Следовательно, для приготовления 2М $CuSO_4$ объемом 100 мл необходимо навеску $CuSO_4$ (32 г) поместить в мерную колбу на 100 мл и довести водой до метки.

Задача 3 Рассчитайте нормальную концентрацию раствора, полученного смешением Na_2CO_3 массой 10,6 г с водой объемом 100 мл. Плотность полученного раствора 1,10 г/мл, плотность воды 1 г/мл.

Решение:

Дано:
m(Na_2CO_3)=10,6г
V(H_2O)=100мл
ρ(раствора)=1,10г/мл
ρ(H_2O)=1,0г/мл
C1/z (Na_2CO_3)-?

Формула для расчета нормальной концентрации:

$$C\frac{1}{z}(Na_2CO_3) = \frac{\nu\frac{1}{z}(Na_2CO_3)}{V(раствора)}$$

Необходимо уточнить ν1/z(Na_2CO_3) и V(раствора). По формуле (12):

$$\nu\frac{1}{z}(Na_2CO_3) = \frac{m(Na_2CO_3)}{M\frac{1}{z}(Na_2CO_2)}$$

По формуле (11):

$$M\frac{1}{z}(Na_2CO_3)=\frac{M(Na_2CO_3)}{1\cdot 2}=\frac{10{,}6г/моль}{2}=53г/моль$$

Тогда $\nu\frac{1}{z}(Na_2CO_3)=\frac{10{,}6г}{53г/моль}=0{,}2моль$

$$V(раствора)=\frac{m(раствора)}{\rho(раствора)};$$

$m(H_2O)=100мл\cdot 1{,}0$ г/моль$=100г$

$m(раствора)=m(H_2O)+m(Na_2CO_3)=100г+10{,}6г=110{,}6г.$

Следовательно, $V(раствора)=\frac{110{,}6г}{1{,}10г/моль}=100{,}5мл$

Таким образом, после уточнения указанных величин рассчитаем

$$C\frac{1}{z}(Na_2CO_3)=\frac{0{,}2моль}{0{,}1005л}=1{,}99моль/л$$

Примечание: если в условии подобной задачи не указана плотность раствора, ее можно найти в справочнике после предварительного расчета массовой доли Na_2CO_3:

$$\omega[Na_2CO_3]=\frac{m(Na_2CO_3}{m(раствора)}=\frac{10{,}6г}{100г+10{,}6г}=0{,}096(9{,}6\%).$$

Справочные данные: плотность раствора с $\omega(Na_2CO_3)$ = 9,6% составляет 1,10 г/мл.

Приготовление раствора заданной концентрации путем разбавления исходного

Данный тип задач — наиболее важный в практическом отношении, поскольку растворы многих веществ, в первую очередь кислот, готовят разбавлением концентрированных. В этом случае в

расчетах используются характеристики двух растворов: исходного (раствор 1) и того, который нужно приготовить (раствор 2).

При этом необходимо соблюдать следующие *правила*:

1) обязательно пронумеровать характеристики первого и второго растворов (например: V_1 (раствора); ρ_2 (раствора) и т.д.) для того, чтобы исключить ошибку в их использовании;

2) расчеты начинают исходя из характеристик того раствора, который нужно приготовить;

3) помнить, что суть решения задачи заключается в том, чтобы выяснить, в каком объеме исходного раствора заключается масса (или количество) растворенного вещества, необходимое для приготовления требуемого;

4) в растворах *одинаковая масса (или количество) растворенного вещества*, но разный объем воды вследствие разбавления исходного раствора для приготовления требуемого.

Алгоритм решения задачи:

1. Записать формулу для расчета концентрации, соответствующей требуемому раствору, и, после уточнения необходимых величин, найти массу или количество растворенного вещества.

2. Записать формулу для расчета концентрации, соответствующей исходному раствору, и подставить в нее найденное значение массы или количества растворенного вещества. Рассчитать массу или объем исходного раствора, необходимого для приготовления требуемого.

Задача 1. Какой объем концентрированного раствора серной кислоты с массовой долей H_2SO_4, 96% и плотностью 1.835 г/мл нужно взять для приготовления 2 М раствора этого вещества объемом 250 мл?

Дано:
$\omega_1(H_2SO_4)$=96%=0,96
ρ_1(раствора)=1,835г/моль
$См_2(H_2SO_4)$=2моль/л
V_2(раствора)=250мл
V_1(раствора)-?

Решение:

Для второго раствора указана молярная концентрация:

$C_{M2}(H_2SO_4) = \frac{\nu(H_2SO_4)}{V_2(раствора)}$. Отсюда $\nu(H_2SO_4)$ = 2моль/л·0,25л = 0,5моль

Для первого раствора указана массовая доля:

$$\omega(H_2SO_4) = \frac{m(H_2SO_4)}{m_1(раствора)}.$$

Для нахождения m_1(раствора) нужно найти

$m(H_2SO_4) = \nu(H_2SO_4) \cdot M(H_2SO_4)$ = 0,5 моль·98 г/моль = 49 г.

Следовательно, $m_1(раствора) = \frac{m(H_2SO_4}{\omega_1(H_2SO_4)} = \frac{49г}{0{,}96} = 51г$.

Рассчитаем объем исходного раствора:

$$V_1(раствора) = \frac{m_1(растора)}{\rho_1(раствора)} = \frac{51г}{1{,}835г/мл} = 28мл$$

Таким образом, для приготовления 250 мл 2М H_2SO_4 необходимо 28 мл концентрированного раствора H_2SO_4 (с $\omega(H_2SO_4)$ = 96%) перенести в мерную колбу на 250 мл и довести объем водой до метки.

Задача 2. Рассчитайте объем 5 М раствора ортофосфорной кислоты, необходимый для приготовления 500 мл раствора с массовой долей этого вещества 30% и плотностью 1,18 г/мл объемом 500 мл.

Дано:
$Cm_1(H_3PO_4)$=5моль/л
$\omega_2(H_3PO_4)$=30%=0,3
ρ_1(раствора)=1,18г/моль
V_2(раствора)=500мл
V_1(раствора)-?

Решение:

Для второго раствора указана массовая доля: $\omega_2(H_3PO_4) = \frac{m(H_3PO_4)}{m_2(раствора)}$.

Найдем

m_2(раствора) = V_2(р-ра)·ρ_2(р-ра) =

=500мл·1,18г/мл = 590 г.

Тогда $m(H_3PO_4) = m_2$ (раствора)·$\omega_2(H_3PO_4)$ = 590 г · 0,3 =177 г.

Для первого раствора указана молярная концентрация:

$$C_{M1}(H_3PO_4) = \frac{\nu(H_3PO_4)}{V_1(раствора)}$$

Для нахождения V_1(раствора) необходимо найти

$$\nu(H_3PO_4) = \frac{m(H_3PO_4)}{M(H_3PO_4)} = \frac{177г}{98г/моль} = 1{,}8моль$$

Следовательно, $V_1(раствора) = \frac{\nu_1(H_3PO_4)}{C_{M1}(H_3PO_4)} = \frac{1{,}8моль}{5моль/л} = 0{,}36л$ (360мл)

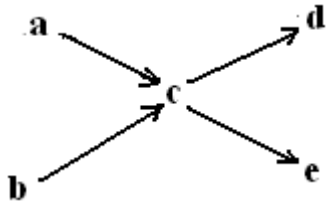
Таким образом, для приготовления 500 мл 30%-ного раствора H_3PO_4 нужно 360 мл 5М H_3PO_4 перенести в мерную колбу на 500 мл и довести объем водой до метки.

Правило смешения

Способ расчета, называемый правилом смешения, позволяет выяснить, в каком соотношении по массе нужно взять два исходных раствора, чтобы при смешении получить третий раствор заданной концентрации.

Ограничение способа: концентрации растворов должны быть выражены только в массовых долях.

Методика расчета:



где a и b - массовые доли вещества в исходных растворах;

c - массовая доля вещества в растворе, который нужно приготовить

$d = |b - c|$

$e = |a - c|$

показывают, в каком массовом соотношении нужно взять исходные растворы, а именно:

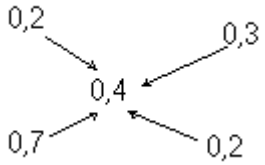
d -доля раствора a

e - доля раствора b.

Задача 1. Рассчитайте объемы растворов азотной кислоты с массовой долей HNO_3 20% (плотность 1,115 г/мл) и 70% (плотность 1,415 г/мл), которые нужно смешать для приготовления 40%-ного раствора этого вещества (плотность 1,245 г/мл) массой 300 г.

Дано:
$\omega_1(HNO_3)=20\%=0,2$
ρ_1(раствора)=1,115г/мл
$\omega_2(HNO_3)=70\%=0,7$
ρ_2(раствора)=1,115г/мл
m_3(раствора)=300г
ω_3(раствора)=40%=0,4
V_1(раствора)-?
V_2(раствора)-?

Решение:



Следовательно, в общей массе раствора (300 г) доля первого раствора (20%) составляет

$$\frac{0,3}{0,2+0,3}=0,6$$

и доля второго раствора (70%) состав-

ляет $\frac{0,2}{0,2+0,3}=0,4$

Отсюда m_1(раствора) = 300 г·0,6 =180г;

m_2(раствора) =300 г·0,4 = 120 г.

По формуле (13) рассчитываем объемы растворов:

$$V_1(раствора)=\frac{180г}{1,115г/мл}=161мл$$

$$V_2(раствора)=\frac{120г}{1,415г/мл}=85мл$$

Таким образом, для получения 300 г раствора с массовой долей HNO_3 40% необходимо смешать 161 мл и 85 мл растворов с массовой долей HNO_3 20% и 70% соответственно.

Правило смешения также используют, если:

а) готовят раствор путем разбавления, т.е. смешивают раствор и воду. В этом случае вода рассматривается как один из исходных растворов с массовой долей растворенного вещества, равной 0;

б) растворяют кристаллогидрат в воде или растворе. В этом случае кристаллогидрат рассматривается как один из исходных растворов, массовую долю растворенного вещества в котором необходимо предварительно рассчитать. Например, массовая доля $Cr_2(SO_4)_3$ в кристаллогидрате $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18\ H_2O$ равна:

$$\omega(Cr_2(SO_4)_3)=\frac{M(Cr_2(SO_4)_3)}{M(Cr_2(SO_4)_3\cdot 18H_2O)}=\frac{392г/моль}{716г/моль}=0,548\ (54,8\%)$$

Пересчет концентраций

При работе с растворами у исследователя может возникнуть необходимость расчета массовой доли вещества в растворе, для которого известна молярная или нормальная концентрация, и наоборот. В этом случае, учитывая недостаток исходных данных, необходимо использовать допущение (дополнительное условие).

Алгоритм решения задачи:

1) Пусть:

а) V(раствора) = 1 л (если для раствора указана молярная или нормальная концентрация);

б) m(раствора)=100г (если для раствора указана массовая доля растворенного вещества).

2) Исходя из соответствующей разновидности концентрации указывается:

а) количество (моль) растворенного вещества с последующим переходом к массе;

б) масса (г) растворенного вещества с последующим переходом к количеству вещества.

3) Выполняется расчет требуемой разновидности концентрации.

Задача 1. Рассчитайте массовую долю NaOH в 5 М растворе этого вещества (плотность 1,185г/моль).

Дано:	Решение:
C_M (NaOH)=5моль/л ρ(раствора)=1,185г/мл	Пусть V(раствора) = 1 л, тогда ν(NaOH) = 5 моль.
ω (NaOH)-?	

m(NaOH) = ν(NaOH) ·M(NaOH) = 5 моль-40 г/моль = 200 г.

Рассчитаем $\omega(NaOH)=\frac{m(NaOH)}{m(раствора)}$. Для этого (с учетом допущения) уточним m (раствора) = V(раствора)·ρ(раствора)

m (раствора) = 1000 мл·1,185 г/мл = 1185 г.

$$\omega(NaOH)=\frac{200г}{1185г}=0{,}169(16{,}9\%).$$

Следовательно, массовая доля NaOH в 5М растворе этого вещества составляет 16,9%.

Задача 2. Чему равна нормальная концентрация раствора с массовой долей H_2SO_4 60% и плотностью 1,50 г/мл.

Дано:
$\omega(H_2SO_4)$=60%
ρ(раствора)=1,50г/мл
$C1/z(H_2SO_4)$-?

Решение:

Пусть m (раствора) = 100 г, тогда $m(H_2SO_4)$ =60 г.

$$\nu\frac{1}{z}(H_2SO_4)=\frac{m(H_2SO_4)}{M\frac{1}{z}(H_2SO_4)}.$$

По формуле (9)

$$M\frac{1}{z}(H_2SO_4)=\frac{M(H_2SO_4)}{2}=\frac{98г/моль}{2}=49г/моль$$

Тогда $\nu\frac{1}{z}(H_2SO_4)=\frac{60г}{49г/моль}=1{,}2моль$

Рассчитаем $C\frac{1}{z}(H_2SO_4)=\frac{\nu\frac{1}{z}(H_2SO_4)}{V(раствора)}$.

Для этого (с учетом допущения) найдем $V(раствора)=\frac{m(раствора)}{\rho(раствора)}=\frac{100г}{1{,}50г/мл}=66{,}7мл$ (0,067л)

Отсюда $C\frac{1}{z}(H_2SO_4)=\frac{1{,}2моль}{0{,}067л}=17{,}9моль/л$.

Следовательно, нормальная концентрация раствора с массовой долей H_2SO_4 60% составляет 17,9 моль/л или 17,9М.

Контроль усвоения темы

1. Чему равна массовая доля $FeCl_3$ в растворе, насыщенном при 20°С, если его растворимость при данной температуре составляет 91,9 г. (Ответ: 47,9%).

2. В воде объемом 200 мл (плотность 1,0 г/мл) растворили аммиак объемом 67,2 л. Рассчитайте:

а) массовую долю NH_3 в полученном растворе;

б) молярную концентрацию полученного раствора, если его плотность 0,922 г/мл. (Ответ: а) 20,3%; б) 11 моль/л).

3. Рассчитайте массу хлорида кальция, необходимую для приготовления 7н раствора этого вещества объемом 300 мл.

(Ответ: 115,5 г).

4. Чему равна молярная концентрация раствора, полученного смешением NaOH массой 60 г с водой объемом 240 мл.
Плотность воды 1,0 г/мл; плотность полученного раствора 1,22 г/мл. (Ответ: 6,1 моль/л).

5. Какой объем раствора с массовой долей H_3PO_4 70% и плотностью 1,52 г/мл нужно взять для приготовления 4М раствора этого вещества объемом 2л? (Ответ: 736,8 мл).

6. Какой объем 10М H_2SO_4 нужно взять для приготовления 20%-ного раствора этого вещества (плотность 1,14 г/мл) объемом 500 мл? (Ответ: 120 мл).

7. Рассчитайте (по правилу смешения) объемы растворов с массовой долей HCl 10% (плотность 1,05 г/мл) и 30% (плотность

1,15 г/мл), которые необходимы для приготовления 25%-ного раствора HC1 массой 200 г.

(Ответ: 48 мл раствора с массовой долей HCl 10% и 150 мл раствора с массовой долей HCl 30%).

8. Рассчитайте (по правилу смешения) объем раствора с массовой долей NaOH 40% (плотность 1,43 г/мл) и объем воды (плотность 1,0 г/мл), которые нужно взять для получения раствора с массовой долей NaOH 10% массой 400 г?
(Ответ: NaOH 40% и 300 мл H_2O).

9. Какой объем концентрированного раствора соляной кислоты с массовой долей HC1 37% и плотностью 1,185 г/мл нужно взять для приготовления 2н раствора этого вещества объемом 250 мл?
(Ответ: 42 мл).

9.10. Чему равна молярная концентрация раствора с массовой долей NaOH 40% (плотность раствора 1,43 г/мл).

(Ответ: 14,3 моль/л).

ГЛАВА 6. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

6.1. Основные понятия. Окислительно-восстановительные потенциалы

Окислительно - восстановительными называют такие реакции, в которых происходит *изменение степени окисления* атомов химических элементов, входящих в состав реагирующих веществ.

Под ***степенью окисления*** понимают условный заряд атома химического элемента в соединении, вычисленный исходя из предположения, что в соединении все связи ионные.

При окислительно - восстановительных реакциях происходит одновременно два процесса - окисление и восстановление. Процесс ***восстановления*** связан с *присоединением электронов* отдельными атомами или группой атомов, сопровождается понижением степени окисления химического элемента. *Атомы*, *молекулы* или *ионы*, которые *присоединяют* электроны, называются ***окислителями.***

Процесс ***окисления*** связан с *отдачей электронов* отдельными атомами или группой атомов, сопровождается повышением степени окисления химического элемента. *Атомы*, *молекулы* или *ионы*, которые *отдают* электроны, называются ***восстановителями***. В окислительно - восстановительной реакции *окислитель восстанавливается*, *восстановитель – окисляется*.

Так как отдача электронов атомами окисляющего вещества всегда сопровождается одновременным их присоединением к атомам восстанавливающего вещества, то реакция окисления неотделима от реакции восстановления, и каждая из них составляет одну из

двух неразрывно связанных сторон единого процесса окисления-восстановления.

Например, в результате взаимодействия алюминия с хлором $2AI + 3CI_2 = 2AICI_3$ происходит *окисление* алюминия (AI отдает электроны, он является *восстановителем*) и *восстановление* хлора (CI_2 принимает электроны, он является *окислителем*).

При определении **степени окисления** химического элемента используют следующие положения:

- степень окисления химического элемента в *простом веществе* равна нулю. Например, степень окисления водорода, азота, кислорода, хлора, серы, кальция в соответствующих простых веществах H_2, N_2, O_2, CI_2, S равна нулю.
- степень окисления кислорода в химических соединениях, как правило, равна – 2 ; исключение составляют пероксиды: $H_2O_2^{(-1)}$, $Na_2O_2^{(-1)}$ и дифторид кислорода $O^{(+2)}F_2$.
- степень окисления водорода в соединениях, как правило, равна +1, исключение составляют гидриды активных металлов: $NaH^{(-1)}$, $CaH_2^{(-1)}$.
- алгебраическая сумма всех степеней окисления химических элементов в нейтральной молекуле равна нулю, в сложном ионе – заряду иона.

Важнейшие окислители и восстановители

Важнейшими окислителями являются:

а) неметаллы, содержащие химические элементы с высокими значениями относительной электроотрицательности: галогены (F_2,Cl_2, Br_2, I_2), кислород;

б) сложные вещества – в первую очередь кислоты и соли, в которых центральный атом имеет *высшую степень окисления* (HNO_3, H_2SO_4, $HClO_3$, KNO_3, $KClO_3$, $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, и др.).

Важнейшими восстановителями являются:

а) простые вещества - металлы, в первую очередь активные; некоторые неметаллы (водород, углерод, кремний);

б) соединения, в которых имеется атом в *низшей степени окисления* (H_2S, NH_3, HCl, KBr, KI, $FeSO_4$, $SnCl_2$, и др.).

Вещества, содержащие атомы в промежуточной степени окисления, способны как повышать, так и понижать свою степень окисления, т.е. они могут выполнять роль как восстановителя, так и окислителя в зависимости от условий реакции и другого компонента реакции. О таких веществах говорят, что они обладают окислительно-восстановительной двойственностью.

Например, H_2SO_3 выступает в роли окислителя в реакции с H_2S: $2H_2S + H_2S^{(+4)}O_3 \rightarrow 3S^{(0)} + 3H_2O$

В реакции с $KMnO_4$ эта кислота выступает уже в роли восстановителя:

$5H_2S^{(+4)}O_3 + 2KMnO_4 \rightarrow 2H_2S^{(+6)}O_4 + 2MnS^{(+6)}O_4 + K_2S^{(+6)}O_4 + 3H_2O$.

Окислитель и восстановитель реагируют между собой в соответствии с величинами их окислительно-восстановительных эквивалентов.

Химический эквивалент окислителя или восстановителя

Эквивалентом окислителя или восстановителя называют такое его количество, которое отвечает одному присоединенному или отданному электрону в данной окислительно-восстановительной реакции. Для определения ***молярной массы эквивалента окислителя*** или **восстановителя** надо его молярную массу разделить на число электронов, присоединенных или отданных одной молекулой окислителя или восстановителя соответственно.. В математической форме связь молярной массы эквивалента окислителя или восстановителя (M1/z) с его молярной массой (M) определяется отношением:

$$M1/z\ (\text{вещества}) = M \cdot 1/z$$

где z = 1, 2, 3 …- число электронов, отданных или принятых одной молекулой восстановителя или окислителя соответственно.

Окисление и восстановление выражают электронными уравнениями, в которых указывается изменение степени окисления восстановителя и окислителя, а также количество электронов, принятых окислителем и отданных восстановителем. Пользуясь электронными уравнениями, можно легко подобрать стехиометрические коэффициенты в уравнениях многих сложных окислительно-восстановительных реакций. Определение стехиометрических

коэффициентов в реакциях окисления – восстановления проводят двумя методами: методом электронного баланса и методом полуреакций.

Метод электронного баланса

В основе метода лежит правило электронного баланса: «число электронов, принятых окислителем, равно числу электронов, отданных восстановителем». В этом методе сущность окислительно-восстановительных процессов выражают электронными схемами. Порядок выполнения действий по **подбору стехиометрических коэффициентов для окислительно-восстановительной реакции:**

1. Записывают формулы реагентов и продуктов реакции в молекулярном виде.

2. Определяют степени окисления атомов, изменяющих ее в процессе окисления и восстановления.

3. По изменению степеней окисления устанавливают число электронов, отданных восстановителем, и число электронов, принятых окислителем, и составляют электронный баланс с учетом принципа равенства числа отдаваемых и принимаемых электронов.

4. Множители электронного баланса записывают в уравнение окислительно – восстановительной реакции как основные стехиометрические коэффициенты.

5. Подбирают стехиометрические коэффициенты остальных участников реакции в последовательности:

   а) уравнивают атомы металлов с постоянной степенью окисления;

b) уравнивают кислотные остатки (если реакция протекает в кислой среде);

c) уравнивают атомы водорода.

Например, для реакции:

$$\overset{(+1)(+3)(-2)}{Na\underline{N}O_2} + \overset{(+1)(+7)(-2)}{K\underline{\underline{Mn}}O_4} + \overset{(+1)(+6)(-2)}{H_2SO_4} = \overset{(+1)(+5)(-2)}{Na\underline{N}O_3} + \overset{(+1)(+6)(-2)}{K_2SO_4} + \overset{(+2)(+6)(-2)}{M\underline{\underline{n}}SO_4} + \overset{(+1)(-2)}{H_2O}$$

из подчеркнутых в уравнении химических элементов видно, что атом азота в $NaNO_2$, имея степень окисления (+3), отдает 2 ē и переходит в азот в степени окисления (+5) в $NaNO_3$. Атом марганца, имея степень окисления (+7) в $KMnO_4$, принимает 5 ē и переходит в атом марганца в степени окисления (+2) в $MnSO_4$. Электронные схемы имеют вид:

$$\begin{array}{l|l} \overset{(+3)}{N} - 2\,\bar{e} \rightarrow \overset{(+5)}{N} & 5 \\ \overset{(+7)}{Mn} + 5\,\bar{e} \rightarrow \overset{(+2)}{Mn} & 2 \end{array}$$

Цифры 5 и 2 – множители, которые уравнивают число принятых и отданных электронов в данной реакции и являются коэффициентами при формулах восстановителя ($NaNO_2$) и окислителя ($KMnO_4$). Подставив коэффициент **2** в левой части перед $NaNO_2$ и в правой части перед $NaNO_3$; коэффициент **7** в левой части перед $KMnO_4$ и в правой части перед $MnSO_4$ уравнения реакции и, учитывая, что на связь с ионами K^+ и Mn^{2+} расходуется 3 моль H_2SO_4, получают уравнение:

$$5NaNO_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 5NaNO_3 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O$$

Далее отмечают, что процесс отдачи электронов – процесс окисления, $NaNO_2$ -восстановитель; процесс присоединения электронов - процесс восстановления, $KMnO_4$ – окислитель.

Типы окислительно-восстановительных реакций

Различают три типа окислительно-восстановительных реакций.

- ***Межмолекулярное*** окисление-восстановление. Это реакции, в которых изменяют степень окисления атомы разных химические элементов, входящие в состав *различных молекул* (окислитель и восстановитель являются разными веществами). Например:

$5H_2S^{(+4)}O_3 + 2KMn^{(+7)}O_4 \rightarrow 2H_2S^{(+6)}O_4 + 2Mn^{(+2)}SO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$.

- ***Внутримолекулярное*** окисление-восстановление. Это реакции, в которых изменяют степень окисления атомы различных химических элементов, входящие в состав одной и той же молекулы. Чаще всего этот тип реакций соответствует термическому разложению сложных веществ: $2KCl^{(+5)}O_3^{(-2)} \rightarrow 2KCl^{(-1)} + 3O_2^{(0)}$

- ***Диспропорционирование***. Это реакции, в которых изменяют степени окисления атомы одного и того же химического элемента, входящие в состав одной и той же молекулы. Степень окисления этого элемента и повышается, и понижается:

$3\ K_2Mn^{(+6)}O_4 + 2\ H_2O \rightarrow 2\ KMn^{(+7)}O_4 + Mn^{(+4)}O_2 + 4\ KOH$

Окислительно-восстановительные потенциалы

Направление и эффективность протекания окислительно- восстановительных реакций в водных растворах определяются значениями ***окислительно-восстановительных потенциалов*** соответствующих окислительно-восстановительных систем.

Величины окислительно-восстановительных потенциалов являются количественной характеристикой окислительной и восстановительной активности вещества в растворе. ***Высокое*** значение окислительно-восстановительного потенциала характеизует ***окислительную*** способность системы. ***Низкое*** значение величины окислительно-восстановительного потенциала позволяет прогнозировать высокую ***восстановительную*** активность данной среды.

Величина и знак окислительно-восстановительного потенциала определяются экспериментально; зависят, прежде всего, от температуры, соотношения активностей окисленной и восстановленной форм.

В настоящее время не существует методов, с помощью которых можно было бы измерить или рассчитать абсолютное значение электродного потенциала. Можно лишь измерить относительную величину электродного потенциала, сравнив его с потенциалом электрода, выбранного в качестве эталона. Электрод, относительно которого производится измерение потенциала, называется *электродом сравнения*.

В качестве такого электрода (электрода сравнения) часто используют водородный электрод в стандартных условиях. Он состоит из платиновой пластинки, покрытой платиновой чернью - электрохимическим путем осажденной платиной, насыщенной водоро-

дом. Электрод погружен в водный раствор серной кислоты с активностью ионов H^+, равной 1 моль/л и омывается струей газообразного водорода под давлением 1атм. Величину потенциала такого электрода условно принимают за ноль.

Кроме водородного электрода, в качестве электродов сравнения используют хлорсеребряный, каломельный и некоторые другие. Можно перейти от одной шкалы потенциалов к другой. Например, стандартный потенциал цинкового электрода по водородной шкале равен -0,76 В, а потенциал хлорсеребряного электрода + 0,22 В (по той же шкале). Следовательно, потенциал цинкового электрода по шкале хлорсеребряного электрода будет равен: - 0,76 - 0,22 = - 0,98 В.

Электродный процесс, происходящий на водородном электроде: $2H^+ + 2\bar{e} \rightleftarrows H_2$. Потенциал водородного электрода воспроизводится с высокой точностью, поэтому водородный электрод и принят в качестве эталона при создании шкалы электродных потенциалов. Составляются гальванические пары из двух электродов (один из электродов – водородный), измеряемые потенциалы электродов, отдающие электроны водородному электроду, будут иметь знак «минус», а принимающие электроны от водородного электрода будут иметь знак «плюс». Процессы на электродах сопровождаются химическими реакциями окисления и восстановления с перераспределением энергии в системе. Окислитель принимает энергию от восстановителя и восстанавливается в соответствии с энергетической схемой:

$$E_{ок} + \Delta E_{восст} \leftrightarrows E_{red}$$

которая также является выражением закона сохранения энергии, где $E_{ок}$ – исходная «энергия» вещества, являющегося окислителем, $\Delta E_{восст}$ – изменение энергии восстановителя, E_{red} – «энергия» восстановленного окислителя.

Существуют системы, в которых и окисленная и восстановленная формы находятся в растворе. При этом происходит обмен электронами между инертным электродом и ионами раствора. Примером служат редокс-электроды (окислительно-восстанови-тельные) Fe^{2+}, $Fe^{3}+ \mid Pt$; Sn^{2+}, $Sn^{4+} \mid Pt$.

Изменение *свободной энергии* (ΔG) при химической реакции определяет электродвижущую силу (ЭДС) гальванического элемента:

$$\varepsilon = -\Delta G/nF ,$$

где ΔG – изменение свободной энергии Гиббса, n – число электронов, участвующих в реакции;

F – постоянная Фарадея; ε - электродвижущая сила.

Известно, что реакция (при стандартных условиях) возможна, если $\Delta G < 0$, следовательно, **ЭДС** ***должна быть положительной величиной*** для того, чтобы электрохимическая реакция протекала самопроизвольно:

$$\varepsilon = \Delta E = E_{ок} - E_{восст}$$

Следовательно, ЭДС гальванического элемента, составленного из любой пары электродов, можно вычислить исходя из значений окислительно-восстановительных потенциалов, а именно

из потенциала катода вычитается потенциал анода (в гальваническом элементе катодом является положительный электрод, анодом - отрицательный).

Если экспериментально определить два значения ЭДС изучаемой реакции – E_1 и E_2 – хотя бы при двух температурах T_1 и T_2, то, составив систему из двух уравнений:

$$\Delta H - T_1 \Delta S = - n \Delta E_1 F$$
$$\Delta H - T_2 \Delta S = - n \Delta E_2 F$$

можно просто вычислить термодинамические характеристики – *энтальпию* (H) и *энтропию* (S) реакции в данном интервале температур.

Взаимосвязь ЭДС и константы равновесия окислительно-восстановительной реакции определяется уравнением:

$$\Delta G = - RT\ln K = -nF\varepsilon \quad .$$

Контроль усвоения темы

1. Среди соединений: хлорид железа (II), хлорид железа (III), металлическое железо; сероводород, сульфит натрия, серная кислота – указать восстановители, окислители и соединения с окислительно-восстановительной двойственностью.

2. Назвать типы окислительно – восстановительных реакций. Методом электронного баланса подобрать стехиометрические коэффициенты в схемах уравнений межмолекулярных окислительно – восстановительных реакций. Указать в них окислитель, восстановитель и среду протекания реакции:

$NO_2 + KOH + O_2 \rightarrow KNO_3 + H_2O$

$KNO_2 + H_2SO_4 + KI \rightarrow NO + I_2 + K_2SO_4 + H_2O$

$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 + SO_2 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$

$Na_2SO_4 + C \rightarrow Na_2S + CO$

$KNO_2 + H_2SO_4 + KMnO_4 \rightarrow KNO_3 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$

$Na_2S + H_2O_2 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O$

$K_2SO_3 + KOH + CI_2 \rightarrow K_2SO_4 + KCI + H_2O$

$Na_2O_2 + H_2SO_4 + NaMnO_4 \rightarrow O_2 + MnSO_4 + Na_2SO_4 + H_2O_2$

$KClO_3 + C \rightarrow KCI + CO_2$

$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 + Na_2SO_3 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + K_2SO_4 + H_2O$

$NaCI + H_2SO_4 + MnO_2 \rightarrow CI_2 + MnSO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$

$KI + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + K_2SO_4 + H_2O$

$Ca_3(PO_4)_2 + SiO_2 + C \rightarrow P + CO + CaSiO_3$

$KNO_3 + KOH + MnO_2 \rightleftarrows KNO_2 + K_2MnO_4 + H_2O$

$H_2S + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow S + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$

$MnO_2 + KClO_3 + KOH \rightarrow K_2MnO_4 + KCl + H_2O$

3. Методом электронного баланса определить стехиометрические коэффициенты в окислительно – восстановительных реакциях диспропорционирования. Указать окислитель, восстановитель и среду:

$KClO_3 \rightarrow KClO_4 + KCl$

$KOH + Br_2 \rightarrow KBr + KBrO_3 + H_2O$

$KOH + I_2 \rightarrow KI + KIO_3 + H_2O$

$KOH + Br_2 \rightarrow KBr + KBrO + H_2O$

$Na_2O_2 + HCl \rightarrow O_2 + NaCl + H_2O$

$K_2MnO_4 + H_2O \rightarrow + KMnO_4 + \downarrow MnO_2 + H_2O$

$Na_2SO_3 \rightarrow Na_2S + Na_2SO_4$

4. Обоснуйте, какой процесс - окисление или восстановление - происходит в превращениях веществ:

a) $2FeSO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3$

b) b) $Fe_2O_3 \rightarrow 2Fe$

c) c) $NH_3 \rightarrow NO$

d) $2Cl^- \rightarrow Cl_2$

e) $Cl^- \rightarrow ClO^-_4$

f) $2IO^-_4 \rightarrow I_2$

6.2. Взаимодействие кислот с металлами

Общие положения

Процессы взаимодействия кислот с металлами отличаются разнообразием продуктов взаимодействия, что вызывает сложности в изучении и прогнозировании результатов этих процессов. С другой стороны, система металл — кислота является одной из наиболее важных в практическом отношении и, следовательно, необходимо овладение хотя бы минимальным уровнем знаний в этой области для принципиальной оценки возможности, эффективности и результатов взаимодействия в указанных системах.

Сложность процессов взаимодействия кислот с металлами обусловлена как различием в свойствах кислот, так и различием в свойствах металлов.

Химическая активность ***металлов*** изменяется в очень широких пределах: от свойств щелочных и щелочноземельных, которые нельзя хранить на воздухе, так как они активно реагируют с кислородом воздуха и парами воды, и до благородных, вступающих в реакции с очень ограниченным количеством других веществ в жестких условиях. Отсюда следует, что обсуждение свойств металлов, в частности взаимодействие их с кислотами, можно выполнять лишь с учетом химической активности. Для реакций *в водных растворах* химическая активность определяется положением металла в *электрохимическом ряду напряжений металлов* или, точнее, ряду стандартных электродных потенциалов металлов:

Чем левее расположен металл в ряду напряжений, тем

больше его химическая активность (восстановительная способность), когда он взят в виде простого вещества.

В сокращенном виде электрохимический ряд напряжений металлов, который также, по понятным причинам, называют *рядом активности металлов*, имеет вид:

Li, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Be, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Co, Ni, Sn, Pb, (H_2), Bi, Cu, Hg, Ag, Pt, Au

Условно в ряду активности металлов можно выделить три области:

2) наиболее активные металлы (щелочные и щелочноземельные), стоящие в ряду активности до Mg;

3) умеренно активные — от Mg до Cu;

4) малоактивные — стоящие в ряду активности начиная с Cu .

Схематически ряд активности можно изобразить так:

активные* Mg *умеренно активные* Cu *малоактивные

Присутствие в ряду активности металлов символа неметалла H_2 необходимо при обсуждении процессов взаимодействия металлов с водой и кислотами. Левее H_2 расположены металлы, имеющие отрицательные значения стандартных электродных потенциалов и, следовательно, способные восстанавливать водород из воды и кислот; правее расположены металлы с положительными значениями стандартных электродных потенциалов, которые не могут быть окислены ионами водорода воды и кислот.

Таким образом, дифференцированный подход к обсуждению химического поведения металлов при взаимодействии с кислотами вполне очевиден.

Для того, чтобы выявить на принципиальном уровне различие в поведении ***кислот*** при взаимодействии с металлами, необходимо осмыслить следующие положения:

1) реакция взаимодействия металла и кислоты — окислительно-восстановительная; металл (в виде простого вещества) может быть только восстановителем. Отсюда следует очень важный вывод:

Любая кислота по отношению к металлу является окислителем

2) В качестве окислителя в составе кислоты могут выступать:

а) катион (ион водорода H^+)

б) анион за счет атома элемента в положительной степени окисления, образующего кислоту.

Назовем кислоты, соответствующие варианту «а», то есть обладающие *слабо выраженными окислительными свойствами*, **кислотами I группы**; кислоты, соответствующие варианту «б», то есть с *ярко выраженными окислительными свойствами*, **кислотами II группы.**

3) С учетом величин стандартных электродных потенциалов **кислоты I группы** могут окислять лишь металлы, стоящие в ряду активности до H_2. При этом единственным продуктом восстановления является газообразный водород.

5) **Кислоты II группы** могут окислять как активные, так и малоактивные (стоящие в ряду активности начиная с Cu) металлы; при этом происходит восстановление атомов элемента, образующего кислоту.

6) Металлы, на которые не действует ни одна из индивидуальных кислот, могут взаимодействовать с *«царской водкой»* — сме-

сью концентрированных азотной и соляной кислот в соотношении 1:3. В этом случае играют роль не только процессы окисления, но и комплексообразования.

7) В любом обсуждении, как правило, допускается тот или иной уровень обобщения, упрощения ситуации. В данном вопросе упрощение неизбежно по следующим направлениям:

- ❖ теоретически возможное протекание процесса на практике осложняется образованием на поверхности металла продуктов, препятствующих дальнейшему взаимодействию. Так, в соответствии с положением в ряду активности свинец способен взаимодействовать с разбавленной серной кислотой. Но поскольку образующийся в процессе реакции $PbSO_4$ образует на поверхности металла нерастворимый защитный слой, свинец практически не растворяется в указанной кислоте. Примерно по той же схеме происходит пассивация некоторых металлов в концентрированных азотной и серной кислотах;
- ❖ при взаимодействии металлов с кислотами II группы обычно образуется несколько продуктов восстановления, и в реакции указывается тот продукт, который преобладает в смеси;
- ❖ состав продуктов восстановления при взаимодействии металлов с кислотами II группы существенно зависит не только от активности металла, но и от концентрации кислоты, температуры. Невозможность точного учета всех этих факторов в совокупности и во всем интервале их из

менения также вынуждает к использованию упрощений при написании соответствующих уравнений реакций.

Взаимодействие с металлами кислот, обладающих слабо выраженными окислительными свойствами

К кислотам I группы, где окилитель - ионы водорода H^+, относится большинство известных кислот:

1) прежде всего, к ним относятся *бескислородные* кислоты, в которых анион представляет собой атом неметалла в отрицательной степени окисления (HCl, HBr, HI, H_2S и другие). Анион заведомо не может проявлять окислительных свойств. Более того, при взаимодействии с окислителями эти кислоты за счет аниона могут проявлять себя в роли восстановителей. В реакциях с металлами окислительное действие можно ожидать лишь от ионов водорода.

2) кислородсодержащие кислоты, в составе которых атом неметалла, образующего кислоту, находится в положительной степени окисления, не являющейся максимальной (HNO_2, H_2SO_3, …). В определенных ситуациях эти кислоты также могут проявлять восстановительные свойства за счет аниона кислоты. По отношению к металлам окисление может происходить лишь за счет ионов водорода.

3) кислородсодержащие кислоты, в которых атом элемента, образующего кислоту, находится в максимальной поло-

жительной степени окисления, но поскольку значение относительной электроотрицательности атома этого элемента сравнительно невелико, атом не проявляет ярко выраженной склонности к понижению степени окисления (H_3PO_4, H_2CO_3, H_2SiO_3, H_3AsO_4, …), и в роли окислителя по отношению к металлам по-прежнему выступают ионы H^+. К кислотам I группы относится также H_2SO_4 разб.

Как уже указывалось, кислоты I группы могут взаимодействовать лишь с активными металлами (стоящими в ряду активности до Cu), так как лишь по отношению к активным металлам, легко отдающим валентные электроны, может быть реализована окислительная способность ионов водорода H^+:

$Zn + 2\,HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$

$Ca + H_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 + H_2$

$Ag + H_2SO_4$ разб. — взаимодействие отсутствует.

Взаимодействие с металлами кислот, обладающих ярко выраженными окислительными свойствами

К кислотам II группы относятся некоторые кислородсодержащие кислоты, образованные атомами элементов с высокими значениями величин относительной электроотрицательности в состоянии максимальной положительной степени окисления. Наиболее важными из них являются **HNO_3 любой концентрации и H_2SO_4 конц.** Явная склонность атомов азота (в максимальной положительной степени окисления +5) и атомов серы (в максимальной положительной степени окисления +6) к понижению степени окисления приводит к тому, что, во-первых, в процессах окисления металлов именно они выступают в роли окислителей, и, во-вторых, их окислительная способность существенно выше, чем у ионов водорода.

Именно поэтому кислоты II группы могут окислять не только активные металлы, стоящие в ряду активности до водорода, но и многие из малоактивных, за исключением благородных и некоторых других.

Можно предположить, что отсутствие ярко выраженных окислительных свойств у разбавленной H_2SO_4 (в отличие от разбавленной $HNO_{3)}$ связано с меньшим значением величины относительной электроотрицательности атомов серы по сравнением с атомами азота. При этом, однако, необходимо помнить о неизбежности упрощений в подобных рассуждениях, так как реально окислительная способность соединений зависит от многих факторов и реализуется в различных механизмах. Достаточно вспомнить, что окислительная

способность хлорсодержащих кислот увеличивается в ряду $HClO_4$, $HClO_3$, $HClO_2$, HClO, то есть по мере уменьшения степени окисления хлора в соединениях (в связи с уменьшением устойчивости этих соединений).

Продукты восстановления серы (+6), входящей в состав H_2SO_4 конц. и азота (+5), входящего в состав HNO_3, при взаимодействии этих кислот с металлами определяются рядом факторов:

- активностью металла;
- концентрацией кислоты;
- температурой;
- некоторыми иными условиями, например, наличием примесей в металле, состоянием его поверхности и другими особенностями процесса.

Взаимодействие металлов с концентрированной серной кислотой

Исходя из строения внешнего электронного слоя атома серы, можно ожидать проявления атомом серы следующих степеней окисления и образования важнейших соединений, соответствующих этим степеням окисления:

степень окисления	–2	0	+4	+6
Важнейшие соединения	H_2S	S	SO_2 ↓ H_2SO_3	SO_3 ↓ **H_2SO_4**

Максимальная степень окисления атома серы (+6) реализована в серной кислоте, и при взаимодействии с металлами, как уже обсуждалось, происходит понижение степени окисления атома серы с образованием диоксида серы SO_2, элементной серы S или сероводорода H_2S. Логично предположить, что глубина восстановления серы будет зависеть, в первую очередь, от активности металла, то есть от того, насколько охотно атом металла отдает свои валентные электроны атому серы.

Результат этого окислительно-восстановительного взаимодействия можно представить схемой, в которой прослеживается взаимосвязь между активностью металла и продуктом восстановления концентрированной серной кислоты. Необходимость упрощений и обобщений в подобного рода рассуждениях обоснована выше.

наиболее активные **Mg**	***умеренно активные*** **Cu**	***малоактивные***
металлы	***металлы***	**(**до **Pt, Au…)**
↓	↓	↓
H_2S, S	**S (для Mg, Zn)**	**SO_2**
	SO_2	

С большинством малоактивных и умеренно активных металлов концентрированная H_2SO_4 реагирует только при нагревании. Холодная концентрированная серная кислота пассивирует железо, поэтому ее перевозят в железной таре. *Пассивацией* называется процесс

образования тонкой оксидной (или иного состава) пленки на поверхности металла, которая препятствует процессу дальнейшего взаимодействия металла с кислотой.

Проиллюстрируем схему конкретными примерами, а именно прогнозируем результат взаимодействия концентрированной серной кислоты с медью (малоактивный металл), кальцием (щелочноземельный металл, то есть относится к числу наиболее активных) и цинком (металл средней активности).

$$\mathbf{Cu} + 2\,H_2SO_{4\,конц.} = CuSO_4 + \mathbf{SO_2}\uparrow + 2\,H_2O$$

$$4\,\mathbf{Ca} + 5\,H_2SO_{4\,конц.} = 4\,CaSO_4 + \mathbf{H_2S}\uparrow + 4\,H_2O$$

При взаимодействии с цинком серная кислота восстанавливается тем сильнее, чем больше температура:

а) при небольшом нагревании

$$\mathbf{Zn} + 2\,H_2SO_{4\,конц.} = ZnSO_4 + \mathbf{SO_2}\uparrow + 2\,H_2O$$

б) при более высоких температурах

$$3\,\mathbf{Zn} + 4\,H_2SO_{4\,конц.} = 3\,ZnSO_4 + \mathbf{S}\downarrow + 4\,H_2O$$

в) в условиях еще больших температур

$$4\,\mathbf{Zn} + 5\,H_2SO_{4\,конц.} = 4\,ZnSO_4 + \mathbf{H_2S}\uparrow + 4\,H_2O.$$

Взаимодействие металлов с азотной кислотой

Возможные степени окисления азота в соединениях изменяются в интервале от –3 до +5. Важнейшими водородными и кислородными соединениями, соответствующими этим степеням окисления, являются:

степень окисления	–3	0	+1	+2	+3	+4	+5
Важнейшие соединения	H_3N	N_2	N_2O	NO	N_2O_3	NO_2	N_2O_5
					↓		↓
					HNO_2		**HNO_3**

Азотная кислота при взаимодействии с металлами может восстанавливаться как незначительно (до «бурого газа» NO_2), так и до соединений, отвечающих более глубокому восстановлению (NO, «веселящий газ» N_2O, N_2) вплоть до аммиака NH_3, который в растворе HNO_3 образует нитрат аммония NH_4NO_3.

Результат восстановления азотной кислоты зависит в очень значительной степени не только от активности металла, но и от концентрации азотной кислоты. При этом нужно учитывать, что при взаимодействии с одним и тем же металлом **разбавленная азотная кислота восстанавливается сильнее, чем концентрированная**. Это объясняется тем, что в концентрированной азотной кислоте продукт восстановления вновь окисляется, как правило, до NO_2. Чем больше разбавлена кислота, тем ниже степень окисления азота в

выделяющемся газообразном продукте.

Также необходимо помнить, что реально выделяется смесь продуктов восстановления, поэтому в приведенной ниже схеме будем указывать лишь тот продукт, который преобладает в смеси.

Металлы:	***наиболее активные*** **Mg**	***умеренно активные*** **Cu**	***малоактивные*** **(до Pt, Au…)**
	↓	↓	↓
$HNO_{3\ конц.}$	**N_2O**	**NO_2**	**NO_2**
$HNO_{3\ разб.}$	**NH_3** **(NH_4NO_3)**	**N_2O** **(**или **N_2)**	**NO**

На холоду и при обычной температуре концентрированная HNO_3 не действует на Fe, Co, Ni, Cr, Al, а также на нержавеющие стали вследствие пассивации. Однако при нагревании $HNO_{3\ конц.}$ взаимодействует с этими металлами, образуя соль, воду и NO_2.

Приведем некоторые примеры реакций взаимодействия азотной кислоты различной концентрации с металлами: барием (щелочноземельный металл), цинком (металл средней активности) и серебром (малоактивный металл).

$$4\ \mathbf{Ba} + 10\ HNO_{3\ конц.} = 4\ Ba(NO_3)_2 + \mathbf{N_2O}\uparrow + 5\ H_2O$$

$$4\ \mathbf{Ba} + 10\ HNO_{3\ разб.} = 4\ Ba(NO_3)_2 + \mathbf{NH_4NO_3} + 3\ H_2O$$

$$\mathbf{Zn} + 4\,HNO_{3\ конц.} = 4\,Zn(NO_3)_2 + 2\,\mathbf{NO_2}\uparrow + 2\,H_2O$$

$$4\,\mathbf{Zn} + 10\,HNO_{3\ разб.} = 4\,Zn(NO_3)_2 + \mathbf{N_2O}\uparrow + 5\,H_2O$$

$$5\,\mathbf{Zn} + 12\,HNO_{3\ оч.разб.} = 5\,Zn(NO_3)_2 + \mathbf{N_2}\uparrow + 6\,H_2O$$

$$3\,\mathbf{Ag} + 4\,HNO_{3\ разб.} = 3\,AgNO_3 + \mathbf{NO}\uparrow + 2\,H_2O$$

Если металл способен растворяться в кислотах как I, так и II групп и при этом проявляет переменную степень окисления, то, что вполне очевидно, в растворах кислот с более выраженными окислительными свойствами степень окисления металла будет выше:

$$Fe + HCl = FeCl_2 + H_2$$

$$Fe + H_2SO_{4\ разб.} = FeSO_4 + H_2$$

$$Fe + 6\,HNO_{3\ конц.\ (нагр)} = Fe(NO_3)_3 + 3\,NO_2 + 3\,H_2O.$$

Взаимодействие металлов с «царской водкой»

«Царской водкой» называют смесь концентрированных азотной и соляной кислот в соотношении 1:3 по объему. Указанная смесь кислот растворяет благородные металлы (золото и металлы платиновой группы), которые не могут быть окислены ни одной из индивидуальных кислот.

Повышенная окислительная способность «царской водки» обусловлена особенностями процесса взаимодействия кислот с металлами:

1) при взаимодействии азотной и соляной кислот выделяется **атомарный** хлор, обладающий ярко выраженными окислительными свойствами:

$$HNO_3 + 3\,HCl = 3\,\mathbf{Cl} + NO + 2\,H_2O$$

Следовательно, окислительное воздействие на металлы смеси соляной и азотной кислот оказывается более эффективным, нежели индивидуальной азотной кислоты.

2) процесс перехода металлов в раствор становится термодинамически возможным благодаря образованию в растворе **комплексных** соединений в условиях заведомо обусловленного избытка соляной кислоты: $[AuCl_4]^-$, $[PtCl_6]^{2-}$ и др.:

$$Au + 3\,Cl + HCl = H[AuCl_4]$$

$$Pt + 4\,Cl + 2HCl = H_2[PtCl_6]$$

Таким образом, суммарные уравнения окисления важнейших благородных металлов «царской водкой» имеют вид:

$$Au + HNO_3 + 4\,HCl = H[AuCl_4] + NO + 2\,H_2O$$

$$Pt + 4\,HNO_3 + 18\,HCl = 3\,H_2[PtCl_6] + 4\,NO + 8\,H_2O$$

Контроль усвоения темы

1. Реакция взаимодействия метала с кислотой протекает без изменения степени окисления атомов элементов, входящих в состав реагирующих веществ, или является окислительно-восстановительной? Ответ обоснуйте.

2. Почему кислота по отношению к металлу может выступать только в роли окислителя?

3. В чем принципиальная разница в окисляющем воздействии на металл кислот I и II групп? Какие из них являются более сильными окислителями?

4. Какие металлы могут быть окислены кислотами I группы? Какой газ при этом выделяется?

5. Какие металлы могут быть окислены кислотами II группы? Может ли при этом выделяться водород?

6. Что такое пассивация металлов? На поверхности каких металлов на холоду образуется защитная пленка в концентрированных серной и азотной кислотах? Сохраняется ли эта пленка при нагревании кислот?

7. Какие металлы не растворяются ни в одной из индивидуальных кислот?

8. В чем причина повышенной окислительной активности «царской водки», позволяющей растворять благородные металлы?

9. Дописать правые части уравнений, подобрать стехиометрические коэффициенты:

$Hg + HNO_{3\ конц.} \rightarrow$

$Fe + HNO_{3разб.} \rightarrow$ $Al + H_2SO_{4\ разб.} \rightarrow$

Глава 7. Основные классы неорганических соединений

Оксиды

Оксиды - это сложные вещества, состоящие из атомов двух элементов, один из которых - кислород (слово «оксид» происходит от латинского названия кислорода «оксигениум», суффикс «ид» используется в названиях бинарных соединений неметаллов с менее электроотрицательными элементами). При этом необходимо уточнение: *в оксидах атомы кислорода связаны с атомами других элементов и не связаны между собой*. Если атомы кислорода связаны между собой (связь **-O-O-**), то соединение является **пероксидом**.

Классификация оксидов возможна по нескольким признакам. Прежде всего, исходя из химической активности, оксиды подразделяются на два вида:

- **солеобразующие** - образуют соли при взаимодействии с кислотами и щелочами (к ним относятся большинство оксидов);
- **несолеобразующие** (индифферентные, безразличные) - не образуют солей. К ним относятся CO, NO, N_2O.

Солеобразующие оксиды, в свою очередь, подразделяются на *кислотные, основные* и *амфотерные* в зависимости от характера соответствующих им гидроксидов.

- **Кислотными** называются оксиды, которым соответствуют гидроксиды кислотного характера, т.е. кислоты. При этом соответствующая кислота может быть получена растворением оксида в воде: $\mathbf{P_2O_5} + 3H_2O = 2\mathbf{H_3PO_4}$

или, если оксид в воде нерастворим, косвенным путем. Например,

нерастворимому в воде диоксиду кремния SiO_2 соответствует метакремниевая кислота H_2SiO_3:

SiO_2 + 2NaOH = Na_2SiO_3 + $H_2O\uparrow$ (сплавление) Na_2SiO_3 + 2HCl = **$H_2SiO_3\downarrow$** + 2NaCl.

Кислотные оксиды образуют неметаллы, а также некоторые металлы (в первую очередь, d-элементы) в высших степенях окисления).

❖ **Основными** называются оксиды, которым соответствуют основания. Соответствующие основания образуются при непосредственном растворении оксида в воде: **BaO** + H_2O = **$Ba(OH)_2$**

или косвенным путем, если оксид в воде нерастворим:

CuO + HCl = $CuCl_2$

$CuCl_2$ + KOH = **$Cu(OH)_2\downarrow$** + 2KCl.

Основные оксиды образуются металлами.

❖ **Амфотерными** называются оксиды, соответствующие гидроксиды которых проявляют в зависимости от условий (т.е. от того, с чем реагируют) как основные, так и кислотные свойства. Амфотерные оксиды в воде нерастворимы, поэтому соответствующие кислоты и основания образуются косвенным путем. Так, оксиду цинка ZnO соответствует гидроксид, который можно записать как в виде основания $Zn(OH)_2$, так и в виде (тот же самый состав) кислоты H_2ZnO_2.

Амфотерными являются следующие оксиды:

ZnO, Al_2O_3, Cr_2O_3, BeO, PbO_2, SnO_2 и др.

Ниже в таблице приведены формулы гидроксидов, соответствующих важнейшим амфотерным оксидам, названия их солей.

Амфотерный оксид	Гидроксид основного характера (основание)	Гидроксид кислотного характера (кислота)	Название кислоты	Название соли соответствующей кислоты
ZnO	$Zn(OH)_2$	H_2ZnO_2	цинковая	цинкат
Al_2O_3,	$Al(OH)_3$	H_3AlO_3 $HAlO_2$	ортоалюминиевая метаалюминиевая	ортоалюминат метаалюминат
Cr_2O_3	$Cr(OH)_3$	H_3CrO_3 $HCrO_2$	ортохромистая метахромистая	ортохромит метахромит
BeO	$Be(OH)_2$	H_2BeO_2	бериллиевая	бериллат
PbO_2	$Pb(OH)_4$	H_4PbO_4 H_2PbO_3	ортосвинцовая метасвинцовая	ортоплюмбат метаплюмбат
SnO_2	$Sn(OH)_4$	H_4SnO_4 H_2SnO_3	Ортооловянная метаоловянная	ортостаннат метастаннат

Кислоты

Кислоты - это электролиты, при электролитической диссоциации которых в качестве катиона отщепляются только ионы водорода $\mathbf{H^+}$. Иначе говоря, кислотой можно назвать любое соединение, способное отщеплять ионы H^+.

В процессе химических реакций ионы водорода могут замещаться на ионы металлов или иные катионы, при этом образуются соли.

- В зависимости от числа атомов водорода, способных замещаться на атомы металла, кислоты подразделяются на ***одноосновные*** (например, HNO_3, HCl) ***двухосновные*** (H_2SO_4, H_2CO_3), ***трехосновные*** (H_3PO_4) и т.д.

- Кислоты подразделяются на ***кислородсодержащие*** (например, H_2SiO_3) и ***бескислородные*** (H_2S, HCl) кислоты. Названия всех кислот происходят от русского названия элемента, образующего кислоту. При этом в *бескислородных* кислотах к русскому названию элемента добавляется слово «водородная», например: H_2S - сероводородная; HCl - хлороводородная. В названиях *кислородсодержащих* кислот, если они образованы атомами какого-либо элемента в разных степенях окисления, используются суффиксы «ист» (реже «ова») в названиях тех кислот, где степень окисления элемента, образующего кислоту, ниже (как следствие, меньшее содержание кислорода). Например, H_2SO_4 - серная, H_2SO_3 - серн**ист**ая; HNO_3 - азотная, HNO_2 - азот**ист**ая.

Кислородсодержащие кислоты можно рассматривать как результат взаимодействия кислотных оксидов (***ангидридов*** кислот) с определенным количеством молекул воды. Если какому-то ангидриду соответствуют кислоты с разным содержанием молекул воды в их составе, то там, где содержание воды больше, используется приставка «орто», где меньше - приставка «мета». Например: P_2O_5 + **1**H_2O = 2**HPO_3 мета**фосфорная кислота; P_2O_5 + **2**H_2O = 2**H_3PO_4 орто**фосфорная кислота.

- *Степень окисления* элемента, образующего кислородсодержащую кислоту, в кислоте и соответствующем ангидриде должна быть *одинаковой*.

Ниже приведены формулы и названия важнейших неорганических (минеральных) кислот.

Степень окисления элемента, образующего кислоту	Формула кислотного оксида (ангидрида кислоты)	Формула кислоты	Название кислоты
кислородсодержащие кислоты			
+6	SO_3	H_2SO_4	серная
+4	SO_2	H_2SO_3	сернистая
+5	N_2O_5	HNO_3	азотная
+3	N_2O_3	HNO_2	азотистая
+4	CO_2	H_2CO_3	угольная
+4	SiO_2	H_2SiO_3 H_4SiO_4	метакремниевая ортокремниевая
+5	P_2O_5	HPO_3 H_3PO_4	метафосфорная ортофосфорная

		$H_4P_2O_7$	дифосфорная (пирофосфорная)
+5	As_2O_5	$HAsO_3$ H_3AsO_4	метамышьяковая ортомышьяковая
+7	Cl_2O_7	$HClO_4$	хлорная
+5		$HClO_3$	хлорноватая
+3		$HClO_2$	хлористая
+1	Cl_2O	HClO	хлорноватистая
+6	CrO_3	H_2CrO_4 $H_2Cr_2O_7$	хромовая дихромовая
+7	Mn_2O_7	$HMnO_4$	марганцевая
бескислородные кислоты			
-2		H_2S	сероводородная
-1		HF	фтороводородная (плавиковая)
-1		HCl	хлороводородная (соляная)
-1		HBr	бромоводородная
-1		HI	иодоводородная
		HCN	циановодородная (синильная)

Основания

Основания - это электролиты, при электролитической диссоциации которых в качестве аниона отщепляются гидроксид-ионы OH^-. Существует более широкое понятие кислот и оснований с позиций теории Льюиса и Бренстеда, но в обсуждаемом разделе можно ограничиться вышеуказанным.

Общая формула оснований **$Me(OH)_n$**, где n - степень окисления металла. В процессе химических реакций ионы OH^- могут замещаться на ионы кислотных остатков, при этом образуются соли.

- Основания, по сути, являются гидратированными основными оксидами, но с водой реагируют лишь оксиды, образованные *щелочными и щелочноземельными* металлами: $Li_2O + H_2O = 2LiOH$.

  При этом образуются *растворимые* в воде основания, называемые ***щелочами***: LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, FrOH, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, $Ra(OH)_2$. $Ca(OH)_2$ малорастворим, но его раствор является щелочью.

- *Нерастворимые* в воде основания получают косвенным путем: $CuSO_4 + KOH = Cu(OH)_2\downarrow + K_2SO_4$.

- Основания, соответствующие амфотерным оксидам, являются ***амфотерными гидроксидами*** (амфолитами). В зависимости от условий они проявляют как кислотные, так и основные свойства: $Zn(OH)_2 \rightleftarrows H_2ZnO_2$;

$$Al(OH)_3 \rightleftarrows H_3AlO_3.$$

- **Кислотность основания** определяется числом гидроксо-групп OH^-, входящих в состав основания. В связи с этим различают однокислотные NaOH, KOH, двухкислотные $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, трехкислотные $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$ и т.д. основания.

Соли

Соль можно рассматривать:

1) как продукт замещения ионов водорода в молекуле кислоты на ионы металлов: $\underline{\mathbf{H_2}}SO_4$ - серная *кислота*; $\underline{\mathbf{Na_2}}SO_4$ - натриевая ***соль*** серной кислоты;

2) как продукт замещения ионов OH^- в молекуле основания на кислотные остатки: $Fe\underline{\mathbf{(OH)}}_3$ - основание; $Fe(\underline{\mathbf{NO_3}})_3$ - соль соответствующего основания.

Таким образом, с позиций строения, ***средние (или нормальные) соли - это электролиты, диссоциирующие в водном растворе с образованием ионов металлов (или NH_4^+) и кислотных остатков.***

Ниже в таблице приведены названия кислотных остатков, используемые в названиях соответствующих солей. При этом следует учитывать:

- ❖ Название кислоты образуется от *русского* названия элемента, образующего кислоту; название соответствующего кислотного остатка - от *латинского* названия данного элемента. Так, русское название элемента N

❖ «азот», латинское «нитрогениум». Поэтому название кислоты HNO_3 *азотная*, название кислотного остатка - *нитрат*.

❖ Если в названии кислоты присутствует суффикс «ист» (см раздел «Кислоты»), то в названиях солей обычный суффикс **«ат»** заменяется на **«ит»**; например, соль серной кислоты сульфат, а сернистой - сульфит.

❖ Соли бескислородных кислот, как все бинарные соединения, имеют суффикс **«ид»**.

Формула кислоты	Название кислоты	Название кислотного остатка
H_2SO_4	серная	сульфат
H_2SO_3	сернистая	сульфит
HNO_3	азотная	нитрат
HNO_2	азотистая	нитрит
H_2CO_3	угольная	карбонат
H_2SiO_3 H_4SiO_4	метакремниевая ортокремниевая	метасиликат ортосиликат
HPO_3 H_3PO_4 $H_4P_2O_7$	метафосфорная ортофосфорная дифосфорная (пирофосфорная)	метафосфат ортофосфат пирофосфат
H_3AsO_4	ортомышьяковая	ортоарсенат
$HClO_4$	хлорная	перхлорат
$HClO_3$	хлорноватая	хлорат
$HClO_2$	хлористая	хлорит

$HClO$	хлорноватистая	гипохлорит
H_2CrO_4 $H_2Cr_2O_7$	хромовая дихромовая	хромат дихромат
$HMnO_4$	марганцевая	перманганат
H_2S	сероводородная	сульфид
HF	фтороводородная (плавиковая)	фторид
HCl	хлороводородная (соляная)	хлорид
HBr	бромоводородная	бромид
HI	иодоводородная	иодид
HCN	циановодородная (синильная)	цианид

Классификация солей

- **Средние соли** - состоят из ионов металлов (или NH_4^+) и кислотных остатков. Их можно рассматривать как продукт *полного* замещения ионов водорода в молекуле кислоты на ионы металла или ионов OH^- в молекуле основания на кислотные остатки: $FeCl_3$, $Cr_2(SO_4)_3$, $Ba_3(PO_4)_2$.

- **Кислые соли** - продукт *неполного замещения ионов водорода* в молекуле кислоты на ионы металла, т.е. содержат в своем составе ионы $\mathbf{H^+}$. Наличие в составе кислотного остатка незамещенных ионов H^+ указывается приставкой ***«гидро»***, а их количество (в составе *одного* кислотного остатка) - греческими числительными: 2 - ди; 3 - три; 4 - тетра и т.д. Например,

$K\mathbf{H}CO_3$ - гидрокарбонат калия, $Ca(\mathbf{H_2}PO_4)_2$ - дигидроортофосфат кальция, $Ba(\mathbf{H}SiO_3)_2$ - гидрометасиликат бария.

- **Основные соли** - продукт *неполного замещения ионов OH^-* в составе основания на кислотные остатки. Наличие в составе соли ионов $\mathbf{OH^-}$ указывается приставкой ***«гидроксо»***, а их количество (в составе *одного* остатка основания) - греческими числительными: 2 - ди; 3 - три; 4 - тетра и т.д. Например, $Mg\mathbf{OH}NO_3$ - гидроксонитрат магния, $(Al\mathbf{(OH)_2})_2SO_4$ - дигидроксосульфат алюминия, $Cr\mathbf{OH}Cl_2$ - гидроксохлорид хрома(III).

- **Двойные соли** - содержат катионы двух разных металлов и анионы одной кислоты. Их можно рассматривать как результат взаимодействия одной многоосновной кислоты с двумя разными основаниями. Например, алюмокалиевые и хромкалиевые квасцы $KAl(SO_4)_2$ и $KCr(SO_4)_2$ - двойные сульфаты калия-алюминия и калия-хрома(III) соответственно.

- **Смешанные соли** - содержат катионы одного металла и анионы двух разных кислот. Их можно рассматривать как результат взаимодействия многокислотного основания с двумя разными кислотами. Так, соль $CaClOCl$ можно рассматривать как результат взаимодействия основания $Ca(OH)_2$ с кислотами: соляной HCl и хлорноватистой $HClO$.

- **Комплексные соли** - см. гл.8.

Способность веществ взаимодействовать между собой

Возможность основных классов неорганических соединений вступать в химическое взаимодействие определяется (в самом общем плане) рядом основных положений:

- **между собой реагируют вещества, имеющие разную природу,** т.е. вещества ***кислотного*** характера взаимодействуют с веществами ***основного*** характера и наоборот; (*вещества кислотного характера*: кислотные оксиды, кислоты; *вещества основного характера*: основные оксиды, основания);
- в результате взаимодействия указанных веществ разной природы образуются соли;
- При взаимодействии с водой кислотные оксиды образуют гидроксиды кислотного характера, т.е. кислоты, а основные оксиды – гидроксиды основного характера, т.е. основания;
- соли вступают в ***обменные*** реакции с гидроксидами кислотного и основного характера (при этом образуются новая кислота и новая соль или новое основание и новая соль), а также в ***обменное*** взаимодействие между собой (образуются две новые соли). Условием протекания указанных обменных реакций является образование в результате реакции нерастворимых, малодиссоциирующих веществ, а также веществ, уходящих из сферы реакции в виде газов.

Таким образом, с учетом вышеизложенного, можно выделить важнейшие реакции, характерные для представителей основных классов неорганических соединений.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ

1. Взаимодействие с водой

Основные оксиды, образованные щелочными и щелочноземельными металлами, при взаимодействии с водой образуют соответствующие *основания*:

$Li_2O + H_2O = 2LiOH$

$BaO + H_2O = Ba(OH)_2$

Оксиды иных металлов, в том числе *амфотерные*, с водой не взаимодействуют и в ней не растворяются.

Большинство *кислотных* оксидов взаимодействуют с водой. При этом образуются кислородсодержащие *кислоты*, в которых (см. разд. «Кислоты») степень окисления элемента, образующего кислоту, та же, что и в оксиде:

$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4$

$Cl_2O7 + H_2O = 2HClO_4$

При растворении в воде оксидов NO_2 и ClO_2 протекают реакции диспропорционирования, в результате которых изменяются (одновременно повышаются и понижаются) степени окисления кислотообразующих элементов:

$2NO_2 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$

$2ClO_2 + H_2O = HClO_3 + HClO_2$

Из числа важнейших кислотных оксидов не взаимодействует с водой лишь оксид кремния(IV) SiO_2.

2. Взаимодействие оксидов противоположного характера между собой

с образованием солей кислот, соответствующих кислотным оксидам:

$CaO + N_2O_5 = Ca(NO_3)_2$

$Li_2O + SiO_2 = Li_2SiO_3$ (с нерастворимыми в воде оксидами реакция протекает при сплавлении).

3. Взаимодействие с гидроксидами противоположного характера

с образованием солей**:**

Кислотный оксид + основание $SO_3 + Mg(OH)_2 = MgSO_3 + H_2O$

Основный оксид + кислота $3BaO + 2H_3PO_4 = Ba_3(PO_4)_2 + 3H_2O$

4. Взаимодействие с солями

Взаимодействие кислотного оксида и соли возможно в том случае, если в результате реакции образуется соль менее летучей или малорастворимой кислоты:

$3SiO_2 + Ca_3(PO_4)_2 = 3CaSiO_3 + P_2O_5$

$SiO_2 + Na_2CO_3 = Na_2SiO_3 + CO_2\uparrow$

Реакции этого вида протекают редко и только при нагревании.

5. Особенности амфотерных оксидов

Как указывалось выше, амфотерные оксиды в зависимости от условий проявляют либо кислотный, либо основный характер. В данном случае понятие «условия» означает природу того вещества,

которое взаимодействует с амфотерным оксидом. Иначе говоря, в реакции с веществом основного характера (щелочью) амфотерный оксид проявляет свойства кислотного, а в реакции с веществом кислотного характера (кислотой, кислотным оксидом) – основного оксида:

а) ***основные*** свойства $\mathbf{Al_2O_3} + 3SO_3 = Al_2(SO_4)_3$

(нагревание или сплавление)

б) ***кислотные*** свойства $\mathbf{Al_2O_3} + 2NaOH_{(тв)} = 2NaAlO_2 + H_2O$ - при сплавлении образуются средние соли

$\mathbf{Al_2O_3} + 2NaOH_{(р\text{-}р)} + 3H_2O = 2Na[Al(OH)_4]$ - при взаимодействии в растворе образуются комплексные соли.

6. Отношение к металлам

Взаимодействие основных оксидов с металлами протекает при высокой температуре. При этом более активный металл вытесняет менее активный металл из его оксида:

$3Fe_3O_4 + 8Al = 4Al_2O_3 + 9Fe$

$Mg + CuO = MgO + Cu$

На указанном свойстве оксидов основан один из способов получения металлов, называемый **металлотермией**. В роли металлов-восстановителей обычно используют алюминий (*алюмотермия*), магний (*магнийтермия*) или некоторые иные активные металлы. Магнийтермию используют также для восстановления неметаллов из их оксидов, например:

$SiO_2 + 2Mg = 2MgO + Si$

7. Отношение к неметаллам

Некоторые неметаллы, обладающие восстановительными свойствами (H_2, C и другие), при высокой температуре восстанавливают металлы и неметаллы из их оксидов:

$P_2O_5 + 5C = 2P + 5CO$

$CuO + H_2 = Cu + H_2O$

$5SO_3 + 2P = 5SO_2 + P_2O_5$

8. Отношение к нагреванию

Большинство оксидов устойчивы к воздействию высоких температур. При нагревании разлагаются лишь оксиды благородных металлов, серебра и ртути, а также оксиды некоторых неметаллов в высокой степени окисления:

$2Ag_2O = 4Ag + O_2$

$2SO_3 = 2SO_2 + O_2$

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КИСЛОТ

1. Отношение к воде

Большинство кислот растворяются в воде, при этом для некоторых кислот возможен переход из ***мета***- в ***орто***модификацию:

$HPO_3 + H_2O = H_3PO_4$

В водных растворах кислоты подвергаются ***электролитической диссоциации***, вследствие чего в раствор поступают свободные (точнее, гидратированные) ионы $\mathbf{H^+}$, способствующие изменению окраски кислотно-основных индикаторов. В зависимости от значения степени электролитической диссоциации кислоты подразделяются на сильные, слабые и средней силы (подробнее см. в главе «Гидролиз солей»). Сила кислот убывает в ряду: HI, $HClO_4$, HBr, HCl, H_2SO_4, HNO_3, $HMnO_4$, H_2SO_3, H_3PO_4, HF, HNO_2, H_2CO_3, H_2S, H_2SiO_3.

2. Взаимодействие кислот с металлами

Эффективность и результат взаимодействия зависят как от активности металла, так и от природы и концентрации кислоты. Подробное обсуждение этого вопроса см. в разд. 6.2 «Взаимодействие кислот с металлами».

3. Взаимодействие с веществами противоположного характера (основаниями, основными оксидами)

Как указывалось выше, при взаимодействии веществ разной природы образуется вещество нейтрального характера - соль (и вода):

кислота + основный оксид $2H_3PO_4 + 3Li_2O = 2Li_3PO_4 + 3H_2O$

кислота + основание $HCl + NaOH = NaCl + H_2O$

4. Взаимодействие с солями

Кислоты взаимодействуют с *растворами* солей, образованных более ***слабыми,*** или более ***летучими,*** или менее растворимыми кислотами:

$K_2SiO_3 + 2HCl = 2KCl + H_2SiO_3\downarrow$

$FeS + 2HBr = FeBr_2 + H_2S\uparrow$

При этом *нелетучесть* кислоты имеет большее значение, чем ее сила. В связи с этим не самая сильная, но нелетучая серная кислота $\mathbf{H_2SO_4}$ вытесняет все кислоты из растворов их солей, а ее не может вытеснить ни одна другая кислота (исключением является H_2S, которая вытесняет H_2SO_4 из сульфатов некоторых металлов). Кислота средней силы $\mathbf{H_3PO_4}$ вытесняет сильные, но летучие HCl и HNO_3 из растворов их солей при условии, что в результате реакции образуется нерастворимая соль. И, наконец, сильные кислоты взаимодействуют с растворами солей других сильных кислот, если в результате реакции образуется нерастворимая соль: $AgNO_3 + HCl = AgCl\downarrow + HNO_3$.

5. Отношение к нагреванию

Большинство кислот при нагревании разлагаются. К нагреванию устойчивы лишь серная кислота H_2SO_4 и ортофосфорная H_3PO_4 . Кислоты, которые разлагаются при нагревании, образуют летучие

продукты. Самым летучим кислотой является ангидрид угольной кислоты H_2CO_3. При нагревании она обратимо разлагается на углекислый газ и воду:

$$H_2CO_3 \rightleftarrows CO_2 + H_2O.$$

Летучими являются продукты разложения азотной, азотистой, сернистой и ряда других кислот:

$$4HNO_3 = 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow + 2H_2O.$$

К собственно летучим кислотам относятся HCl, H_2S и др.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОСНОВАНИЙ

1. **Взаимодействие с веществами противоположного характера (кислотами, кислотными оксидами)**. Образуются соль и вода:

с кислотой $3Ba(OH)_2 + 2H_3PO_4 = Ba_3(PO_4)_2 + 6H_2O$

с кислотным оксидом $Ba(OH)_2 + N_2O_5 = Ba(NO_3)_2 + H_2O$

2. Взаимодействие с солями

Реакции оснований с солями (как и кислот с солями) являются *обменными*, следовательно, в результате реакции образуется новое основание и новая соль. При обычных условиях обменные реакции протекают только *в растворах* и при условии, что в результате реакции образуются *нерастворимые* в воде вещества или вещества, являющиеся *слабыми электролитами* (в частности, NH_4OH):

$$NH_4Cl + NaOH = NH_4OH + NaCl$$

$$CuCl_2 + KOH = Cu(OH)_2\downarrow + 2KCl$$

3. Свойства амфотерных оснований (амфолитов)

Подобно амфотерным оксидам, амфотерные гидроксиды в зависимости от природы вещества, с которым они взаимодействуют, могут проявлять не только основные, но и кислотные свойства, следовательно, взаимодействовать с веществами как кислотного (кислоты, кислотные оксиды), так и основного (основания, основные оксиды) характера. При взаимодействии амфолитов с основаниями в *растворах* образуются *комплексные соли*: $Zn(OH)_2 + 2KOH_{(р\text{-}р)} = K_2[Zn(OH)_4]$,

в *расплавах* - средние соли и вода:

$Zn(OH)_2 + 2KOH_{(тв)} = K_2ZnO_2 + H_2O\uparrow$.

Основания $Cr(OH)_3$ и $Fe(OH)_3$ обладают слабовыраженными амфотерными свойствами, поэтому они взаимодействуют только с расплавами щелочей или их концентрированными растворами.

4. Отношение к нагреванию

К нагреванию устойчивы лишь основания, образованные щелочными металлами (кроме LiOH). Основания, образованные иными металлами, при прокаливании разлагаются на соответствующий оксид и воду:

$2LiOH = Li_2O + H_2O$

$2Cr(OH)_3 = Cr_2O_3 + 3H_2O$

Некоторые основания разлагаются даже при обычной температуре. К ним относятся NH_4OH, $AgOH$, $Hg(OH)_2$:

$NH_4OH = NH_3\uparrow + H_2O$

$AgOH = Ag_2O + H_2O$.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЛЕЙ

1. Отношение к воде

a) ***растворимость*** солей в воде различна. При этом *хорошо растворимой* является соль, растворимость которой при обычных условиях больше 1г на 100 г воды; *малорастворимой* считается соль, растворимость которой соответствует интервалу 0,01-1,0 г на 100 г воды; нерастворимой - менее 0,01 г на 100 г воды;

b) ***кислые*** соли, как правило, лучше растворимы в воде, чем соответствующие средние. ***Основные*** соли, напротив, растворимы хуже, чем соответствующие средние.

c) при растворении многих солей в воде происходит процесс ***гидролиза***, который сопровождается полным или частичным разложением соли (см. гл. «Гидролиз солей»).

2. Взаимодействие с кислотами

- см. «Химические свойства кислот».

3. Взаимодействие с основаниями

- см. «Химические свойства оснований».

4. Взаимодействие с оксидами

- см. «Химические свойства оксидов».

5. Взаимодействие с солями

Реакции взаимодействия солей между собой - обменные, поэтому при обычных условиях они протекают только в растворах, при этом условием протекания реакции является образование малорастворимой или нерастворимой соли:

$BaCl_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2NaCl$

$AgNO_3 + KCl = AgCl\downarrow + KNO_3$.

6. Взаимодействие с металлами

В ***растворах*** солей более активный металл (см. гл. «Взаимодействие кислот с металлами) вытесняет менее активный из состава соли:

$Zn + FeSO_4 = ZnSO_4 + Fe\downarrow$

$Fe + CuSO_4 = FeSO_4 + Cu\downarrow$

При этом необходимо помнить, что подобные реакции нельзя писать с участием *щелочных и щелочноземельных* металлов, которые в растворе взаимодействуют прежде всего с водой:

$2Na + 2H_2O = 2\,NaOH + H_2\uparrow$

и, следовательно, вытеснять другой металл из его соли уже не могут.

В расплавах (реакция осуществляется без доступа воздуха во избежание образования оксидных фаз) взаимодействие солей с металлами имеет свои особенности, поскольку многие соли при нагревании разлагаются. Кроме того, ряд стандартных электродных потенциалов (ряд активности металлов) справедлив только для водных растворов. В расплавах последовательность изменения активности иная. Так, в частности, в расплавах Al оказывается более активным, чем щелочноземельные металлы, и может вытеснять последние из их солей.

7. Отношение к нагреванию

Термически устойчивы (плавятся без разложения) следующие соли:

- большинство солей щелочных металлов;
- соли, образованные кислотами: метакремниевой (метасиликаты), ортофосфорной (ортофосфаты), галогеноводородными (фториды, хлориды, бромиды, иодиды), сероводородной (сульфиды), азотистой (нитриты).

При нагревании разлагаются:

- все соли *азотной кислоты* (нитраты). При этом состав продуктов разложения зависит от активности металла, образующего соль, но во всех случаях выделяется кислород O_2:

$2AgNO_3 = 2Ag + 2NO_2\uparrow + O_2\uparrow$.

- все соли аммония. При этом, как правило, выделяется NH_3, иногда N_2 или N_2O:

$NH_4Cl = NH_3\uparrow + HCl\uparrow$

$NH_4NO_3 = N_2O\uparrow + 2H_2O$

$NH_4NO_2 = N_2\uparrow + 2H_2O$

- все соли *сернистой кислоты* (сульфиты) с образованием сульфидов и сульфатов в результате реакции диспропорционирования:

$4K_2SO_3 = K_2S + 3K_2SO_4$

- почти все соли *угольной кислоты* с выделением CO_2:

$CaCO_3 = CaO + CO_2\uparrow$

Не разлагаются лишь карбонаты щелочных металлов (кроме карбоната лития).

- многие соли *серной кислоты* (сульфаты) при температуре выше 700^0C:

$2CuSO_4 = 2CuO + 2SO_2\uparrow + O_2\uparrow$

Не разлагаются сульфаты щелочных и щелочноземельных металлов.

- некоторые соли разлагаются под действием света:

$2AgI = 2Ag + I_2$

Такие реакции называются *фотохимическими*.

Контроль усвоения темы

2. По каким признакам (критериям) неорганические соединения подразделяются на классы? Назовите основные классы неорганических соединений. Приведите примеры.

3. Представители какого класса соединений наиболее широко распространены в природе? Почему?

4. Как оценить в принципиальном плане способность веществ взаимодействовать между собой? Напишите в качестве примера уравнения соответствующих реакций.

5. В чем особенность амфотерных оксидов и гидроксидов? Проиллюстрируйте эту особенность соответствующими уравнениями реакций на примере оксида хрома(III).

6. Между представителями каких классов соединений возможно протекание обменных реакций? В каком случае протекают обменные взаимодействия? Приведите примеры соответствующих уравнений реакций.

7. Какие оксиды называются кислотными? Напишите формулы важнейших кислотных оксидов и соответствующих им кислот. Что является критерием соответствия кислоты и кислотного оксида? Подтвердите примерами.

8. Конкретизируйте процесс взаимодействия солей с металлами. В чем особенность щелочных и щелочноземельных металлов? Напишите соответствующие уравнения реакций.

9. Какие соли устойчивы к термическому разложению? Какие соли разлагаются наиболее легко?

Глава 8. Комплексные соединения

Химическая связь в комплексных соединениях

Комплексными *называются соединения, в которых присутствуют одна или несколько ковалентных связей, образованных по донорно-акцепторному механизму.*

В терминологии комплексных соединений *донор* электронной пары называют ***лигандом****, акцептор* – ***комплексообразователем***. В соответствии с теорией Вернера (Швейцария, II половина IX века), комплексообразователь и лиганды образуют ***координационную*** (внутреннюю) сферу комплекса , которая может быть нейтральной или заряженной. Например,

катионные комплексы: $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Co(H_2O)_6]^{2+}$

анионные комплексы: $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Co(NO_2)_6]^{3-}$

двойные (катион - анионные): $[Ni(NH_3)_6]^{2+}{}_2[Fe(CN)_6]^{4-}$

нейтральные комплексы: $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]^0$, $[Ni(CO)_4]^0$

При написании формулы комплексного соединения координационная сфера заключается в квадратные скобки. В случае, если комплексная частица заряженная, в соединении присутствует ***внешняя сфера*** - *противоион*, компенсирующий заряд комплексной частицы: $[Cu(NH_3)_4]\underline{SO_4}$, $\underline{K_3}[Fe(CN)_6]$. Если комплексный ион является катионом, то ионами внешней сферы часто являются кислотные анионы или гидроксид-ионы$(OH)^-$.

Центральное место в комплексном соединении занимает **комплексообразователь** – обычно положительно заряженный ион металла:

[$Co(NH_3)_6$**]**CI_3 - комплексообразователь катион Co^{3+}**,**

$K_3[Fe(CN)_6]$ - комплексообразователь катион Fe^{3+}**.**

Важнейшими комплексообразователями являются d- элементы**:** Ag^+, Au^+, Cu^+, Cu^{2+}, Hg^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Pt^{4+}, некоторые металлы главных подгрупп (Al^{3+}, Mg^{2+}), а также некоторые неметаллы**,** например, кремний в $H_2[SiF_6]$.

В роли лигандов обычно выступают анионы или полярные молекулы. Например, молекулы NH_3 являются лигандами в $[Co(NH_3)_6]CI_3$, их число шесть; анионы $(CN)^-$ - лиганды в $K_3[Fe(CN)_6]$, их также шесть.

Наиболее часто встречающиеся лиганды:

*нейтральные молекулы***:** H_2O, NH_3, NO, CO

*ионы***:** F^-,CI^-, Br^-, I^-, OH^-, CN^-, SCN^-, NO^-_2, CO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$**.**

Число лигандов определяет координационное число комплексообразователя. **Координационное число (к.ч)**– число электронодонорных центров лигандов (атомов или π-связей), непосредственно взаимодействующих с комплексообразователем. Наиболее распространенные к.ч = **2, 4** и **6**. В соответствии с координационной теорией А. Вернера, значение координационного числа определяется, прежде всего, зарядом комплексообразователя: чем больше заряд комплексообразователя, тем больше координационное число. Выявлена также зависимость координационного числа от характеристик лиганда: увеличение размера лиганда приводит к уменьшению координационного числа; для нейтральных лигандов координационное число, как правило, выше, чем для заряженных.

Например, в $[Co(NH_3)_6]CI_3$ к.ч (Co^{3+}) равно шести.

Электролитическая диссоциация комплексных соединений

При растворении комплексные соединения (кроме нейтральных) диссоциируют на комплексные ионы и ионы внешней сферы. Этот процесс называется первичной диссоциацией комплексных соединений и протекает он как для сильных электролитов: $K_3[Fe(CN)_6] \rightarrow 3K^+ + [Fe(CN)_6]^{3-}$

Дальнейшая диссоциация комплексных ионов в растворах протекает незначительно, так как лиганды и комплексообразователь связаны прочной ковалентной связью.

$$[Fe(CN)_6]^{3-} \leftrightarrows Fe^{3+} + 6\ CN^-$$

Применив закон действующих масс к равновесиям диссоциации комплексных ионов как к слабым электролитам, получим выражение констант нестойкости комплексов:

$$K_H = \frac{[Fe^{3+}][CN^-]^6}{[[Fe(CN)_6]^{3-}]} = 1 \cdot 10^{-31}$$

Константы нестойкости комплексных ионов характеризуют прочность внутренней сферы комплексного соединения. Чем меньше константа нестойкости, тем устойчивее комплекс, тем меньше концентрация в растворе простых ионов, входящих в состав комплексного иона. Для наглядности можно привести константы нестойкости для комплексных ионов меди:

$$[Cu(CN)_4]^{2-} \leftrightarrows Cu^{2+} + 4\ CN^- \qquad K_H = 5 \cdot 10^{-28}$$

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} \leftrightarrows Cu^{2+} + 4\ NH_3 \qquad K_H = 4{,}6 \cdot 10^{-14}$$

$$[Cu(CI)_4]^{2-} \leftrightarrows Cu^{2+} + 4\ CI^- \qquad K_H = 2 \cdot 10^{-4}$$

В приведенных примерах видно, что самых стойкий комплекс $[Cu(CN)_4]^{2-}$, а нестойкий - $[Cu(CI)_4]^{2-}$.

Для характеристики устойчивости комплексных ионов применяют величину, обратную константе нестойкости; ее называют константой устойчивости $K_У$. $K_У = 1/ K_Н$.

Для $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ $Cu^{2+} + 4\ NH_3 \leftrightarrows [Cu(NH_3)_4]^{2+}$

$$K_У = \frac{[[Cu(NH_3)_4]^{2+}]}{[Cu^{2+}][NH_3]^4} = 2{,}1 \cdot 10^{13}$$

Если необходимо разрушить комплексное соединение, то ион комплексообразователя связывают в малорастворимое соединение, произведение растворимости (ПР) которого гораздо меньше, чем константа нестойкости ($K_Н$) комплексного иона. Например, при действии на раствор комплексной соли меди сульфид-анионом комплексообразователь связывается в малорастворимое соединение CuS и выпадает в осадок.

$$[Cu(NH_3)_4]\,CI_2 + K_2S = CuS\downarrow + + 2KCI + 4\ NH_3$$

Чем больше $K_Н$ комплексного иона и чем меньше ПР получающего соединения, тем легче разрушить комплексный ион, сдвигая равновесие диссоциации комплексного иона вправо.

Если необходимо понизить диссоциацию комплексного иона, т.е. сдвинуть равновесие диссоциации влево, к раствору, в соответствии с принципом Ле-Шателье, добавляют вещества, входящие в качестве лигандов в комплексный ион. Для $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$(его диссоциация $[Cu(NH_3)_4]^{2+} \leftrightarrows Cu^{2+} + 4\ NH_3$) равновесия сместится влево с введением NH_3 (газ.) или раствора NH_4OH.

Номенклатура комплексных соединений

В соответствии с современной номенклатурой, принятой в 1963 году, в названиях комплексных соединений используют следующие основные положения:

- ❖ название любого соединения читается справа налево, т.е. сначала указывается анион, затем катион. Это правило применимо к названию не только комплексных, но любых химических соединений;
- ❖ называют анион в именительном падеже, затем катион в родительном падеже. Название комплексной частицы (нейтральной, катионной, анионной) - одно слово;
- ❖ если комплекс является катионным, указывается русское название комплексообразователя в *родительном* падеже с указанием его степени окисления:
- ❖ если комплекс является анионным, то используется латинское название комплексообразователя в *именительном* падеже с добавлением суффикса «ат» и указанием степени окисления комплексообразователя;
- ❖ если комплекс является нейтральным, то используется русское название комплексообразователя в именительном падеже без указания его степени окисления;
- ❖ **названия важнейших лигандов:**

а) нейтральных молекул: H_2O – аква, NH_3 – аммин, CO – карбонил, NO – нитрозил , CS – тиокарбонил;

б) F- фторо, Cl^-- хлоро, $^-$, Br^- - бромо, I^- - иодо, OH^-- гидроксо, CN^-- циано, SCN^-- родано или тиоционато, NO_2^-- нитро, $C_2O_4^{2-}$оксалато;

❖ число лигадов в составе комплексной частицы указывается греческими числительными;

❖ по виду лигандов комплексные соединения подразделяются на:

аквакомплексы - лигандами являются молекулы воды,

например, $[Cu(H_2O)_4]SO_4$ – сульфат тетрааквамеди (II),

$[Cr(H_2O)_6]CI_3$ – хлорид гексааквахрома (III)

амминокомплексы – лигандами являются молекулы аммиака, например,

$[Ag(NH_3)_2]OH$ – гидроксид диамминсеребра (I),

$[Cd(NH_3)_6](NO_3)_2$ – нитрат гексаамминкадмия (II)

гидроксокомплексы – лигандами являются $(OH)^-$ ионы,

например, $Na_2[Zn(OH)_4]$ - тетрагидроксоцинкат натрия

$Na_3[AI(OH)_6]$ - гексагидроксоалюминат натрия

смешанные – лигандами являются разные молекулы и ионы, например, $[Co(NH_3)_4(NO_2)CI]\ NO_3$ – нитрат хлоронитротетраамминкобальта (III),

$K_3[Fe(CN)_6]$ - гексацианоферрат (III) калия

$K[Pt(NH_3)CI_3]$ - трихлороамминплатинат (II) калия:

$[Pt(NH_3)_2CI_4]$ - тетрахлородиамминплатина

Контроль усвоения темы

1. Назвать комплексные соединения: $K_3[Co(NO_2)_6]$, $Cs[Ag(CN)_2]$, $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$, $[Zn(NH_3)_4](NO_3)_2$, $[Co(H_2O)_2(NH_3)_4]CI_2$, $Na_3[AIF_6]$ и написать уравнения электролитической диссоциации этих соединений; указать в этих соединениях комплексные ионы, комплексообразователь, его заряд, к.ч., лиганды, внешнюю и внутреннюю сферы.

2. Написать координационные формулы, исходя из того, что координационное число Co (III) равно 6, для следующих соединений: а) $Co(NO_2)_3 \cdot 6\ NH_3$, б) $Co(NO_2)_3 \cdot 3\ NH_3$

в) $Co(NO_2)_3 \cdot K\ NO_2 \cdot 2\ NH_3$ г) $Co(NO_2)_3 \cdot 3\ K\ NO_2$

Назвать полученные комплексные соединения, указать тип комплексного иона, его заряд, внешнюю и внутреннюю сферы, комплексообразователь, лиганды.

3. Дать определение константы нестойкости комплексных ионов, привести выражение константы нестойкости для комплексного соединения: $[Zn(NH_3)_4]\ CI_2$.

4. Константы нестойкости комплексных ионов $[Ag(CN)_2]^-$, $[Au(CN)_2]^-$, $[Cu(CN)_2]^-$ имеют значения, соответственно: $1 \cdot 10^{-21}$, $5 \cdot 10^{-39}$, $1 \cdot 10^{-16}$. Какой из этих ионов самый прочный? Написать уравнение диссоциации комплексных ионов и выражение для константы нестойкости этих комплексных ионов.

5. Определить заряд комплексных ионов и составить формулы комплексных соединений с приведенными ниже катионом или анионом:

$[Bi^{3+}I_4]$ $[Co^{3+}(H_2O)_4CI_2]$ $[Cr^{3+}(NH_3)_5CI]$

$[Ni^{(2+)}(CN)_4]$, $[Co^{(3+)}(NH_3)_2\ (NO_2)_4]$ $[Pt^{(2+)}(NH_3)_3\ (NO_2)]$

$[Cu^{(2+)(}(NH_3)_4]$ $[Cr^{(3+)}(H_2O)_4CI_2]$ $[Pt^{(4+)}(NH_3)\ CI_3]$

Приложение

Устойчивость некоторых комплексных ионов в водных растворах при комнатной температуре

Комплекс-ный ион	$K_{НЕСТ.}$	$K_{УСТ.}$	Комплексный ион	$K_{НЕСТ}$
$[Ag(CN)_2]^-$	$1 \cdot 10^{-21}$	$1 \cdot 10^{21}$	$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	$1 \cdot 10^{-13}$
$[Ag(NH_3)_2]^+$	$7 \cdot 10^{-8}$	$1{,}5 \cdot 10^{7}$	$[Cd(CN)_4]^{2-}$	$1 \cdot 10^{-17}$
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	$6 \cdot 10^{-36}$	$1{,}3 \cdot 10^{35}$	$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$	$8 \cdot 10^{-6}$
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$5 \cdot 10^{-14}$	$2{,}5 \cdot 10^{13}$	$[Cu(CN)_4]^{2-}$	$5 \cdot 10^{-28}$
$[CuCI_4]^{2-}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{3}$	$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	$2 \cdot 10^{-9}$
$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	$4 \cdot 10^{-10}$	$2{,}5 \cdot 10^{9}$	$[Ni(CN)_4]^{2-}$	$3 \cdot 10^{-16}$
$[Zn(CN)_4]^{2-}$	$6 \cdot 10^{-18}$	$1{,}6 \cdot 10^{17}$		
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$1 \cdot 10^{-37}$	$1 \cdot 10^{37}$		
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	$1 \cdot 10^{-44}$	$1 \cdot 10^{44}$		

Глава 9. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

1.1. Классификация органических соединений

Число известных органических соединений к настоящему времени составляет свыше 10 млн. Такое многообразие органических соединений обусловлено способностью атомов углерода соединяться друг с другом с образованием цепей, циклов и других каркасов с практически неограниченным числом атомов углерода.

В основу ***классификации*** органических соединений положены два важнейших признака:

- **строение углеродного скелета молекулы**;
- **наличие в молекуле функциональных групп**

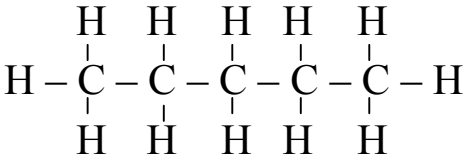
Для изображения органических соединений используют формулы строения, то есть ***структурные формулы*** – изображение при помощи химических символов последовательности связывания атомов в молекуле.

В настоящее время считается, что одна прямая линия, соединяющая два атома, обозначает ***одну 2-х электронную связь*** (простая связь), на образование которой затрачивается по ***одной валентности*** от каждого из связанных атомов.

Органические соединения могут быть с открытой (незамкнутой) углеродной цепью, такие соединения называются ***ациклическими; циклические соединения*** – соединения с замкнутой углеродной цепью.

Простейшими представителями ациклических соединений являются углеводороды – насыщенные ***(алканы***) и ненасыщенные ***(алкены, алкадиены, алкины)***.

Алканы



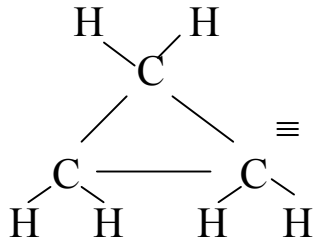
или $CH_3 – CH_2 – CH_2 – CH_2 – CH_3$

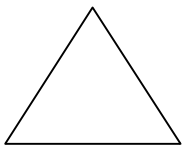
н. – пентан

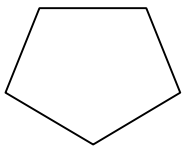
развернутая и сокращенная запись структурной формулы

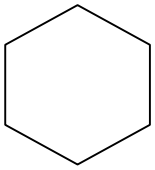
Алкены	**Алкадиены**	**Алкины**
$CH_3 – CH = CH_2$	$CH_2 = CH – CH = CH_2$	$HC \equiv CH$
пропен (пропилен)	бутадиен- 1,3	этин (ацетилен)

У циклических соединений различают ***карбоциклические*** *и* ***гетероциклические*** соединения. Карбоциклические соединения (в цикле только атомы углерода) делятся на две группы: ***алифатические циклические (алициклические)*** *и* ***ароматические***. Число атомов углерода в цикле может быть разным (очевидно, что наименьшее число атомов углерода в цикле – три):



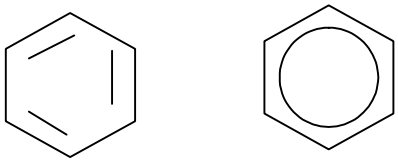




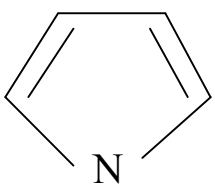


циклопропан циклопентан циклогексан

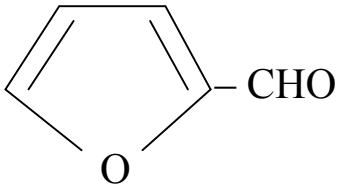
Родоначальником ***ароматических*** углеводородов (**аренов**) является бензол – соединение состава C_6H_6:



Гетероциклические *с*оединения в цикле, кроме атомов углерода, содержат один или несколько атомов других элементов – гетероатомов (**O**, **S**, **N**, **P** и др.):

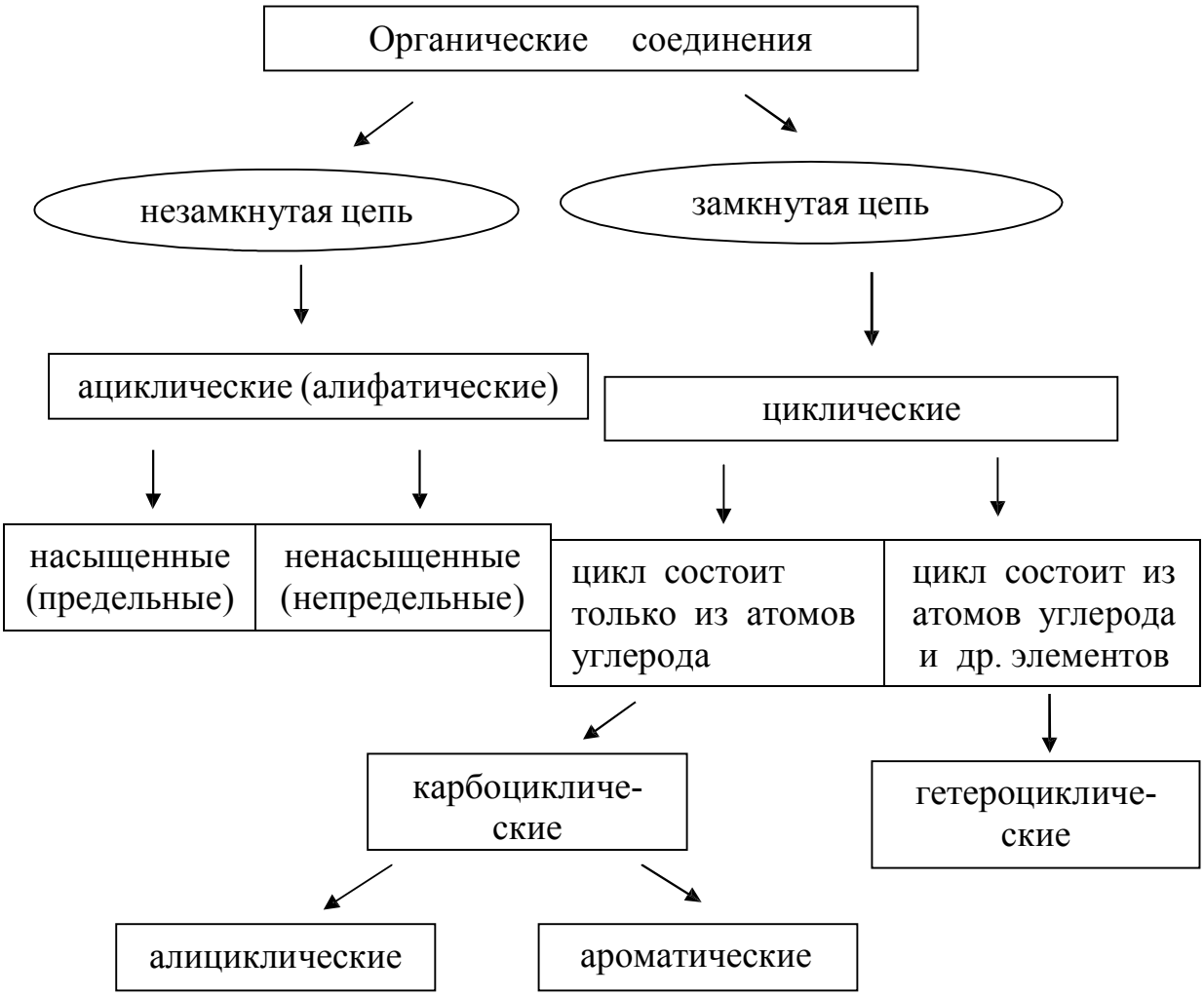


пиррол



фурфурол

Таким образом, классификацию по признаку строения углеродного скелета можно представить схемой:



Классификация органических соединений, обусловленная характером **функциональной группы**, приведена в табл. 1.

Таблица 1

Основные классы органических соединений

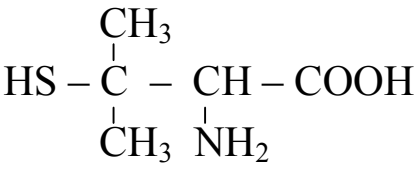
Функциональная группа	Название класса	Общая формула
–F, **– Cl**,**– Br**, **– I** (Hal)	Галоген-производные	R – Hal
– OH гидроксильная	Спирты, фенолы	R – OH
– OR алкоксильная	Простые эфиры	R – OR
– SH тиольная	Тиолы (тиоспирты)	R – SH
– SR алкилтиольная	Тиоэфиры (сульфиды)	R – SR
– SO_3H сульфоновая	Сульфокислоты	R – SO_3H
– NH_2, **= NH**, **–N =** амино	Амины	R – NH_2, R_2NH, R_3N
– NO_2 нитро	Нитросоединения	R – NO_2
– C ≡ N циано	Нитрилы	R – C ≡ N
>C = O карбонильная	Альдегиды, Кетоны	R – CHO, $R_2C=O$
– C(=O) – OH карбоксильная	Карбоновые Кислоты	R – COOH
– C(=O) – OR (-COOR) алкоксикарбонильная	Сложные эфиры	R – COOR
– C(=O) – NH_2 карбоксамидная	Амиды	R – $CONH_2$

Контроль усвоения темы

1. ***Этанол*,** использующийся как антисептическое средство для обработки кожных покровов, имеет строение C_2H_5OH.

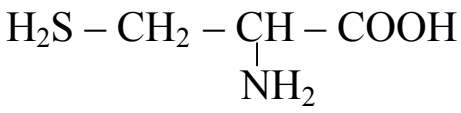
К какому классу производных углеводородов он относится?

2. ***Пенициламин*** применяется как противоядие при отравлении тяжелыми металлами, имеет строение:



Какие функциональные группы входят в его состав?

3. В состав многих белков покровных тканей входит **цистеин**, его строение:



Назвать функциональные группы

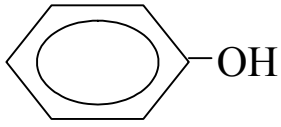
4. ***Глутаминовая кислота*** – протеиногенная (входит в состав белков); имеет строение:

Какие функциональные группы она содержит?

5. В крапиве содержится вещество, имеющее строение H – COOH

Определить и назвать класс соединения.

6. ***Карболовая кислота***, обладающая антисептическими свойствами, имеет строение:



Какой класс производных углеводородов она представляет?

7. Продуктом расщепления гликогена (животного крахмала) в мышцах является ***молочная кислота***, имеющая строение:

$$CH_3 - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}} - COOH$$

Назвать функциональные группы в ее составе. Какой это класс соединения по природе функциональных групп?

8. Аминокислота ***лейцин,*** входящая в состав гормона окситоцина, имеет строение: $CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - \underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}} - COOH$

Назвать функциональные группы, которые она содержит.

9. **Янтарная кислота**, образующаяся в процессе углеводного обмена, имеет строение: $HOOC - CH_2 - CH_2 - COOH$.

Указать функциональные группы, которые она содержит. Назвать класс соединения, учитывая природу функциональных групп.

10. ***Диэтиловый (серный) эфир*** ($C_2H_5 - O - C_2H_5$) – прекрасный растворитель, используется для экстракции жиров и многих других органических соединений.

К какому классу производных углеводородов он относится?

11. ***Яблочная кислота*** широко распространена в растениях: рябине, кизиле, яблоках. Образуется в цикле Кребса.

Формула: $HOOC - CH_2 - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}} - COOH$

Какие функциональные группы она содержит?

12. ***Путресцин***, образуется при гниении белковых веществ, имеет строение $NH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - NH_2$.

Назвать класс соединений и указать, чем определяется принадлежность к классу?

13. **Глицерин** входит в состав большинства омыляемых липидов, его формула: $CH_2(OH) - CH(OH) - CH_2(OH)$

К какому классу производных углеводородов он относится?

14. ***Мочевина*** (диамид угольной кислоты, карбамид) - важнейший азотсодержащий продукт белкового обмена и эффективное азотсодержащее удобрение. Структурная формула: $H_2N - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - NH_2$, какие функциональные группы она содержит?

1.2. Основы современной номенклатуры органических соединений

Исторически сложились три основных разновидности номенклатуры, то есть свода правил, по которым называют органические соединения: *тривиальная, рациональная и систематическая.*

Тривиальная (от лат. trivialis — обыкновенный) номенклатура — это, по сути, совокупность исторически сложившихся названий, отражающих, как правило, источник получения органического соединения (например, муравьиная кислота содержится в выделениях желез некоторых видов муравьев, валериановая кислота — в корнях валерианы, мочевина впервые обнаружена в моче) или указывающих на явные общие признаки: от греч. glykys — сладкий произошли названия глюкозы, глицина, глицерина. Поскольку тривиальные названия, как правило, не связаны со строением вещества, тривиальная номенклатура, сформировавшаяся на первом этапе развития органической химии, по мере открытия и синтеза новых веществ оказалась очень неудобной в связи с невозможностью запоминания огромного количества названий. Тем не менее ряд тривиальных названий (в частности, бензол, фенол, бензойная кислота) разрешены к использованию современными правилами но-

менклатуры, многие названия: муравьиная, уксусная, молочная кислоты, формальдегид, ацетон, глюкоза и многие другие — широко используются исследователями в области химии и смежных наук в настоящее время.

Рациональная номенклатура явилась попыткой связать строение вещества и его название, при этом вещества рассматривались как производные простейших структур соответствующего ряда: $CH_3 - \mathbf{CH}(CH_3) - CH_3$ **(1)** $CH_3 - CO - \mathbf{CH_2 - C(=O) - CH_3}$ **(2)**

триметилметан (1) как производное метана, ацетилацетон (2) как производное ацетона и так далее.

Поскольку в названиях большинства сложных веществ использовать этот подход практически невозможно, рациональная номенклатура не получила широкого распространения.

Систематическая номенклатура, являющаяся современной и общепризнанной, представляет собой результат действительно научного подхода к взаимосвязи между строением и названием органического соединения. Правила систематической номенклатуры были обсуждены и рекомендованы для использования IUPAC — Международным союзом теоретической и прикладной химии в 1957 и 1965 годах.

Наиболее удачным вариантом систематической номенклатуры является **заместительный**, основы которого изложены далее.

Систематическая номенклатура IUPAC (заместительный вариант)

Систематичность подхода, что определяется названием номенклатуры, заключается, прежде всего:

- в выборе основной углеродной (родоначальной) цепи и универсальности обозначения ее длины;

- классификации соединения, исходя из старшей функциональной (характеристической) группы;
- соблюдении строгой очередности составных частей названия.

Основная информация в этом плане представлена в таблице 2 (с. 31).

Рассмотрим правила систематической номенклатуры, постепенно усложняя соединения. *При этом прежде всего необходимо уяснить:*

а) последовательность составных частей названия, как любого другого слова с позиций морфологического строя, включает:

приставка (заместители) — корень (главная углеродная цепь) — суффикс I (кратность связи) — суффикс II (функциональная группа)

Такие признаки строения соединения, как главная углеродная цепь (корень) и кратность связи (суффикс I) присутствуют всегда, заместители и функциональные группы могут отсутствовать;

б) главная углеродная цепь определяется как наиболее длинная, содержащая старшую функциональную группу; при отсутствии таковой рассматривается цепь, содержащая максимальное число кратных связей или заместителей;

в) начало нумерации основной углеродной цепи определяется в соответствии с критериями, приведенными в нижней части таблицы;

г) положение заместителей, кратных связей и функциональных групп указывается цифрами через дефис, между цифрами ставится запятая; положение заместителя указывается цифрой **перед**

его названием, положение кратных связей и функциональных групп — цифрами **после** их указания;

д) заместители указываются в **алфавитном** порядке;

е) при наличии кратных связей в названии указывается сначала двойная, затем тройная связь;

ж) при наличии нескольких заместителей, кратных связей и функциональных групп их количество подтверждается соответствующими греческими числительными.

Систематическая номенклатура ИЮПАК – заместительный вариант

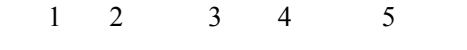
Таблица 2

Последовательность составных частей названия				**Класс соединения**
Заместители в алфавитном порядке с указанием положения **перед** названием заместителя	Число атомов углерода, входящих в состав **основной углеродной цепи**	**Кратные связи** с указанием их положения **после** суффикса, характеризующего кратную связь	**Функциональная группа** (старшая) с указанием ее положения **после** названия функциональной группы	Если указанная функциональная группа – **старшая**
– SO_3H сульфо– – C(=O)H оксо– >C = O оксо– – OH гидрокси– – NH_2 амино–	1 – мет 2 – эт 3 – проп 4 – бут 5 – пент 6 – гекс 7 – гепт 8 – окт 9 – нон 10 – дек	– ан = ен ≡ ин	увеличение старшинства – C(=O)H –овая кислота – SO_3H сульфокислота – C(=O)H – аль >C = O – он – OH – ол – NH_2 – амин	карбоновая кислота сульфокислота аль- дегид кетон спирт амин
– R углеводородный радикал – NO_2 нитро– – F фтор– – Br бром– – J йод–	Название углеводородного радикала образуется от названия основной углеродной цепи с добавлением суффикса **– ил**		Количество кратных связей, заместителей, функциональных групп указывается с помощью греческих числительных: 2 – ди 5 – пента 8 – окта 3 – три 6 – гекса 9 – нона 4 – тетра 7 – гепта 10 – дека	

Критерии начала нумерации цепи: 1. функциональная группа; 2. кратная связь (≡ =) ; 3. заместители

1.2.1. Углеводороды

Это наиболее простой, с позиций строения и номенклатуры, класс органических соединений. В их названии указывается длина главной углеродной цепи (см. столбец 2 таблицы), количество и положение кратных связей (см. столбец 3 таблицы):



пент**ен**-3-**ин**-1.

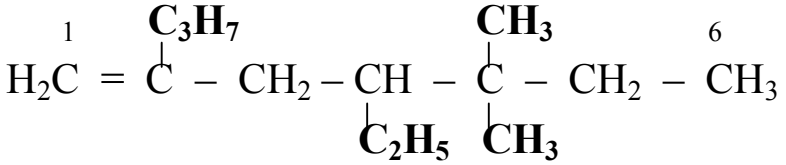
Начало нумерации главной углеродной цепи определяет тройная связь (см. таблицу). Поскольку кратная связь находится между двумя атомами, принято указывать, **после** которого атома она расположена.

В случае, если связей одинаковой кратности несколько, между названием главной углеродной цепи и греческим числительным, указывающим на число кратных связей, добавляется соединительная гласная «**а**»:

бут**а**диен-1,3.

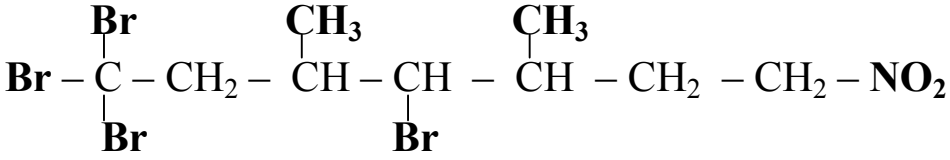
Нумерация равновероятна как слева направо, так и в обратном направлении.

При наличии заместителей углеводородного характера (углеводородные радикалы —R) их названия образуются от названий соответствующих углеродных цепей с добавлением суффикса **ил**:



5,5-диметил-2-пропил-4-этилгексен-1

При отсутствии функциональных групп и кратных связей главная цепь нумеруется таким образом, чтобы сумма номеров заместителей была минимальной, то есть с того конца, где больше заместителей. Для всех заместителей соблюдается общий алфавитный порядок:



1,1,1,4– тетра**б**ром– 3,5-ди**м**етил– 7**– н**итрогептан

1.2.2. Соединения с функциональными группами одного вида (гомофункциональные)

Функциональные (характеристические) группы обусловливают принадлежность соединения к определенному классу. При отсутствии функциональной группы соединение относится к классу углеводородов, при ее наличии — к тому классу, который соответствует функциональной группе (см. столбцы 4 и 5 таблицы). Термин «функциональная» или «характеристическая» означает, что физические и химические свойства, и, прежде всего, поведение соединения в химических превращениях, зависит в первую очередь не от строения главной углеродной цепи, а от характера функциональной группы, являющейся наиболее реакционноспособной частью молекулы. Высокая реакционная способность функциональных групп объясняется тем, что в их состав входят атомы элементов с высоким значением электроотрицательности, способствующие возникновению полярных связей. Как известно, чем полярнее связь, тем легче она разрывается, и, следовательно, тем активнее соединение. Таким образом, в зависимости от вида функциональной группы и полярности тех или иных связей в ее составе соеди-

нению присущи химические свойства, напрямую связанные с характером функциональной группы.

Как следует из таблицы (столбец 4), наличие функциональной группы указывается соответствующим суффиксом:

$$CH_2 = \overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}} - CH_2 - \mathbf{OH}$$ 2– метилпропен- 2 - **ол**–1

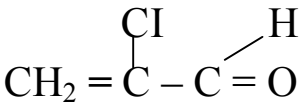
Соединение относится к классу спиртов. Начало нумерации цепи определяет функциональная группа.

При наличии нескольких функциональных групп их количество подтверждается греческими числительными:

$$\mathbf{COOH} - CH_2 - CH_2 - \mathbf{COOH}$$ бутан**ди**овая кислота

Соединение относится к классу карбоновых кислот. Это двухосновная кислота. Существуют специальные термины для обозначения числа функциональных групп в случае спиртов и карбоновых кислот. Спирты в зависимости от числа функциональных групп могут быть одноатомными, двухатомными, трехатомными, соответственно кислоты — одноосновными, двухосновными, трехосновными и так далее. В отношении других функциональных групп специальных терминов, указывающих на их количество, не существует.

Положение функциональной группы карбоксильной (карбоновые кислоты) и карбонильной (альдегиды) всегда концевое, так как в составе самой функциональной группы атом углерода имеет три связи, и четвертая связь может быть использована для присоединения функциональной группы к главной углеродной цепи лишь с конца. В связи с этим, само собой разумеющимся положением указанных функциональных групп в составе соединения, дополнительно это положение в названии можно не указывать:



2– хлорпропен**аль**

В данном случае однозначным является не только положение функциональной группы, но и кратной (двойной) связи, которая может находиться лишь между вторым и третьим атомами углерода, поэтому положение кратной связи также можно не конкретизировать. Следует обратить внимание, что альдегиды и кетоны — разновидности одного класса соединений — карбонильных или оксосоединений. Выделение разновидностей связано с тем, что различное положение карбонильной группы (формула 10 в табл.1), а именно у концевого атома углерода (альдегиды) или внутри цепи (кетоны) — приводит к различиям в свойствах образуемых соединений. Поэтому принадлежность вышеуказанного соединения к определенному классу лучше охарактеризовать так: данное соединение относится к классу карбонильных соединений, является альдегидом.

В отношении аминов современная номенклатура предусматривает различия в названии первичных, вторичных, третичных и четвертичных аминов: первичные амины рассматриваются как производные углеводородов, а вторичные, третичные и четвертичные — как производные аммиака.

$CH_3 – NH_2$ **метан**амин (первичный амин)

$(CH_3)_2 – NH$ ди**метил**амин (вторичный амин)

$(CH_3)_3 – N$ три**этил**амин (третичный амин)

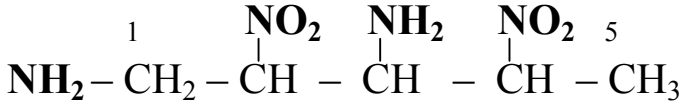
1.2.3. Соединения с функциональными группами нескольких видов (гетерофункциональные)

Именно соединения данного типа являются важнейшими участниками обменных процессов в живых организмах, что объясняется:

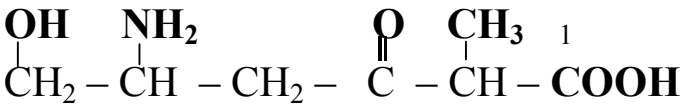
а) разнообразием химических свойств, обусловленных одновременным присутствием различных функциональных групп;

б) повышенной химической активностью, обеспеченной дополнительной поляризацией связей в результате взаимного влияния групп.

В отношении рассматриваемых соединений в современной номенклатуре используется понятие «старшинство» в отношении функциональных групп (см. таблицу). Принадлежность соединения к тому или иному классу определяет старшая функциональная группа из присутствующих в составе соединения, прочие отступают на второй план и превращаются в заместители (см. столбец 1 таблицы):



2,4 – динитро**пентан**диамин – 1,3 (первичный амин)



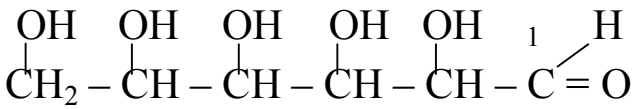
5–**амино**–6–**гидрокси**–2–метил–3–**оксо**гексановая кислота

Данное соединение относится к классу карбоновых кислот, так как карбоксильная группа (COOH) старшая. В отсутствие карбоксильной группы соединение относилось бы к классу кетонов и

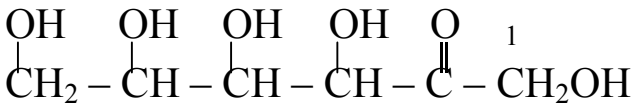
так далее. При этом в названии сохраняется общий алфавитный порядок как для группировок, которые могут быть только заместителями, так и тех, которые могли быть функциональными группами, но превратились в заместителями в присутствии более старшей.

Казалось бы, карбоксильная группа не может перейти в разряд заместителей, поскольку возглавляет список старшинства, однако это не так. В некоторых случаях (см. раздел 1.2.5) также отступает на второй план в присутствии более старшей структуры и указывается в перечне заместителей словом «карбокси».

В качестве примера назовем по систематической номенклатуре глюкозу и фруктозу, состав которых описывается формулой $C_6H_{12}O_6$ (соединения являются межклассовыми изомерами):



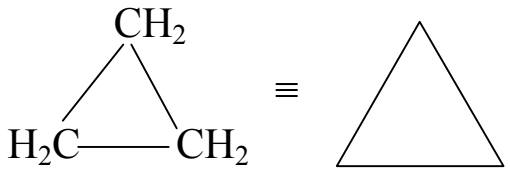
2,3,4,5,6– пентагидроксигексаналь



1,3,4,5,6– пентагидроксигексанон –2.

1.2.4. Циклические соединения

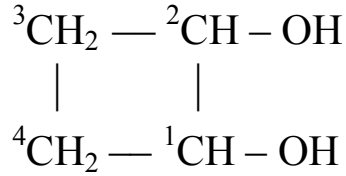
Названия соединений циклического характера образуются, в основном, по тем же правилам, что и ациклических, с добавлением приставки «цикло» в названии главной цепи:



циклопропан

(относится к классу углеводородов)

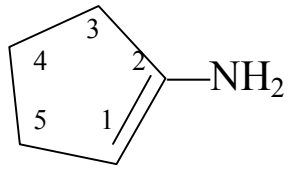
Как правило, в формулах не указываются (подразумеваются) атомы углерода, образующие циклическую структуру, указываются лишь связанные заместители (функциональные группы):



циклобутандиол–1,2

(циклический двухатомный спирт)

Нумерация главной цепи (по часовой стрелке или против) определяется теми же правилами, что и в ациклических соединениях:

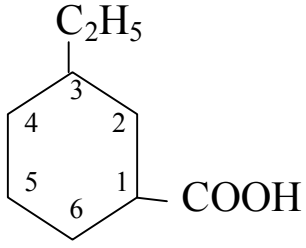


циклопентен–2–амин

(циклический непредельный первичный амин)

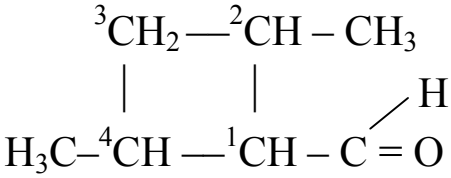
Направление нумерации углеродной цепи таково, чтобы положение кратной связи имело меньший номер.

В циклических соединениях карбоксильная группа и карбонильная (альдегиды) не может входить в состав главной углеродной цепи в силу причин, которые обсуждались выше. В этом случае (см. таблицу) данные функциональные группы указываются словами «карбоновая кислота» и «карбальдегид»:



3– этилциклогексанкарбоновая кислота

(циклическая карбоновая кислота)

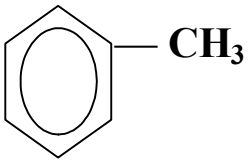


2,4– диметилбутанкарбальдегид
(циклический альдегид)

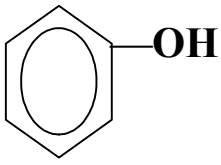
1.2.5. Ароматические соединения

Ароматическая структура является старшей по отношению к любой другой группировке атомов, поэтому любой заместитель, даже если он мог выполнять роль функциональной группы, в присутствии ароматической структуры отступает на второй план и является только заместителем. Именно в этом случае для указания карбоксильной группы, непосредственно соединенной с ароматической структурой, используется приставка **«карбокси»**. Названия других функциональных групп в роли заместителей рассматривались ранее.

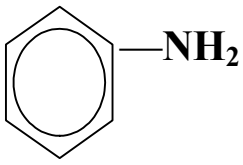
Наиболее известной ароматической структурой является бензол. Назовем важнейшие производные бензола (в скобках указаны тривиальные названия, которые широко используются в настоящее время):



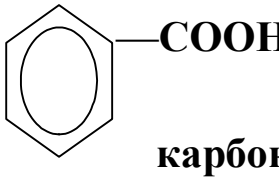
метилбензол (толуол)



гидроксибензол (фенол)



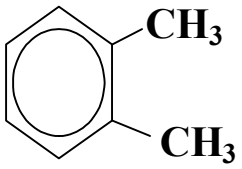
аминобензол (анилин)



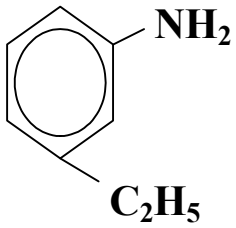
карбоксибензол
(бензойная кислота)

В производных бензола, содержащих два заместителя, положение последних можно указывать цифрами, а можно также сло-

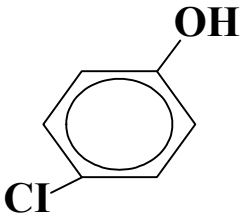
вами «орто», «мета», «пара», характеризующими взаимное расположение заместителей: (1,2), (1,3) и (1,4) соответственно. При этом производные бензола, указанные выше, могут использоваться как родоначальные структуры.



1,2-диметилбензол
орто-диметилбензол



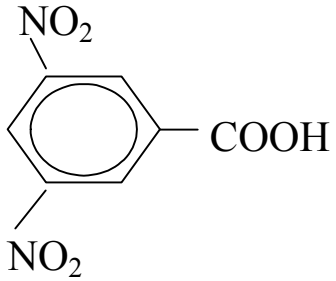
1,3-аминоэтилбензол
мета-аминоэтилбензол
мета-этил**анилин**



1,4-гидроксихлорбензол
орто-гидроксихлорбензол
орто-хлор**фенол**

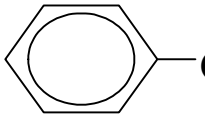
Подчеркнуты наиболее используемые на практике варианты названий.

При наличии трех и более заместителей их положение указывается только цифрами:



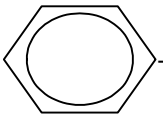
1-карбокси-3,5-динитробензол
3,5-динитро**бензойнаякислота**

Ароматическая структура выступает в роли заместителя только в том случае, если боковая углеводородная цепь содержит функциональную группу. При этом радикал C_6H_5—, образованный из бензола, называется фенил:



2-**фенил**этанол
(ароматический спирт);

Ароматические спирты — это соединения, в которых функциональная группа (гидроксильная) находится в боковой цепи; если гидроксильные группы (одна или несколько) непосредственно связаны с бензольным ядром, то соединение относится к фенолам.



фенилметанамин;

В отличие от спиртов, в ароматических аминах аминогруппа непосредственно связана с бензольным ядром.

1.2.6. Простые и сложные эфиры

Простые эфиры образуются при межмолекулярной дегидратации спиртов и характеризуются общей формулой $\mathbf{R_1—O—R_2}$. По современной номенклатуре соединение рассматривается как производное углеводорода, в котором содержится заместитель —O—R.

В качестве главной углеродной цепи выбирается более длинная, более короткая входит в состав заместителя.

В названии заместителя (см. столбец 1 таблицы) конкретизируется число атомов углерода в составе —R и добавляется «окси» как признак наличия кислорода:

$\mathbf{CH_3O}$—$CH_2 – CH_2 – CH_3$ **<u>метокси</u>**пропан

$\mathbf{CH_3 – CH_2 – CH_2O}$—$CH_2 – CH_2 – CH_2 – CH_3$ **пропокси**бутан

Иногда, для названий простых эфиров используют устаревший вариант, в котором указываются углеводородные радикалы, входящие в состав эфира: сначала указывается радикал с меньшим числом атомов углерода в цепи, затем с большим. В этом случае выше приведенные простые эфиры будут названы метилпропиловый и пропилбутиловый соответственно.

Сложные эфиры образуются при протекании процессов этерификации — взаимодействий между кислотой и спиртом, которые также сопровождаются дегидратацией. При этом кислота может быть как карбоновой, так и минеральной (но обязательно кислородсодержащей, так как в процессе дегидратации от кислоты отщепляется группа —OH). Общая формула сложных эфиров при участии карбоновых кислот:

$$R-COOR' \quad (R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OR')$$, где

R– CO – — остаток кислоты

R′O – — остаток спирта

В соответствии с правилами систематической номенклатуры название сложного эфира — одно слово, включающее 1) название углеводородного радикала, входящего в состав спирта; 2) название кислоты, исходя из числа атомов углерода в главной цепи; 3) суффикс «оат». Например:

$CH_3-CH_2-COOCH_3$ метилэтан**оат**

$CH_3-CH_2-CH_2-COO-CH_2-CH_3$ этилбутан**оат**

Учитывая, что тривиальные названия карбоновых кислот и их солей широко используются в настоящее время, также широко употребляются названия сложных эфиров на их основе. Таким об-

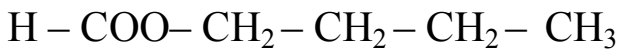
разом, для любого сложного эфира с участием карбоновой кислоты можно составить названия в трех вариантах:

— исходя из названия кислоты по систематической номенклатуре (современный вариант);

— исходя из тривиального названия кислоты;

— исходя из названия соли.

Так, сложный эфир состава:



имеет названия, соответственно:

— бутилметаноат

— бутиловый эфир муравьиной кислоты (муравьинобутиловый)

— бутилформиат.

В названиях сложных эфиров с участием минеральных кислот первый вариант, основанный на числе атомов углерода в главной углеводородной цепи молекулы кислоты, разумеется, от- сутствует, поскольку отсутствует сама углеводородная цепь. Ос- таются два последующих варианта:

— пропиловый эфир ортофосфорной кислоты (фосфорнопропиловый)

— пропилортофосфат.

1.2.7. Органические радикалы

Органический радикал – остаток молекулы, из которой удален один или несколько атомов водорода, при этом остаются свободными одна или несколько валентностей у атома углерода. Общее обозначение радикала – **R**.

Одновалентные радикалы, образованные от ***предельных углеводородов*** при отнятии только одного атома водорода от атома углерода, называют, заменяя суффикс – ***ан*** в исходном алкане на – ***ил***. Общая формула: $\mathbf{C_nH_{2n+1}}$, название таких радикалов - **алкилы**.

Радикалы пропана ($CH_3 – CH_2 – CH_3$) – пропилы. При отнятии водорода от любого из двух первичных атомов углерода пропана получают радикал ***н***-пропил $CH_3 – CH_2 – CH_2 –$, а от вторичного атома углерода – радикал ***втор*** - пропил (или изопропил).

Органические радикалы могут быть образованы и от функциональных соединений, например, кислот (формула одноосновных карбоновых кислот R – COOH). Радикал кислоты называется **ацилом**. Одновалентные **ацильные радикалы** образуют удалением гидроксила (OH) от всех карбоксильных групп. Названия ацильных радикалов производят от латинских названий кислот заменой их окончания на – **ил**. Так, ацил уксусной кислоты (Acidum aceticum) называют ацетил, ацил муравьиной кислоты (Acidum formicum) – формил (см. таблицу 4).

В таблицах 3 и 4 приводятся строение наиболее используемых радикалов, их названия, а также названия радикалов органических кислот.

Таблица 3

Названия важнейших углеводородных радикалов

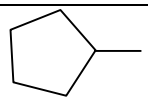
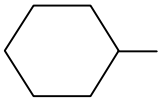
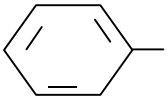
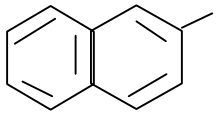
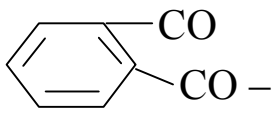
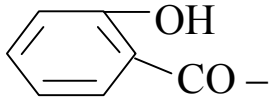
Радикал	Название	Радикал	Название
CH_3-	Метил		Цикло-пентил
$CH_3–CH_2–$ $(C_2H_5–)$	Этил		
$CH_3-CH_2-CH_2–$ $(C_3H_7–)$	н-Пропил		Цикло-гексил
$CH_3-\underset{\displaystyle|}{CH}-CH_3$	Изопропил		
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-$	н.Бутил	 (или C_6H_5-)	Фенил
$CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle|}{CH}-CH_3$	втор-Бутил		
$CH_3-\underset{\displaystyle|}{CH}-CH_2-$ $\quad CH_3$	Изобутил	$C_6H_5-CH_2-$	Бензил
$CH_3-\underset{\displaystyle|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle|}{C}}}-$ $\quad CH_3$	трет-Бутил	$C_6H_5CH_2CH_2-$	Фенэтил
		$(C_6H_5)_3C-$	Тритил
$CH_3-(CH_2)_3-CH_2-$	н-Пентил		2-Нафтил
$(CH_3)_2CH-CH_2-CH_2-$	изо-Пентил		
$CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle|}{C}}}-$ $\quad CH_3$	трет-Пентил	Двухвалентные радикалы	
$CH_3-\underset{\displaystyle|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle|}{C}}}-CH_2-$ $\quad CH_3$	Неопентил	$-CH_2-$	Метилен
$CH_3-CH_2CH(CH_3)CH_2-$	2-метилбутил	$-CH_2CH_2-$	Этилен
$CH_2=CH-$	Этенил (винил)	$CH_3CH\lessdot$	Этиледен
$CH_3CH=CH-$	Пропен-1-ил	$CH_2=C\lessdot$	Винилиден
$CH_2=CH-CH_2-$	Пропенил (аллил)	$-CH_2CH_2CH_2-$	Триметилен
$CH_2=\underset{\displaystyle|}{C}-$ $\quad CH_3$	Изопропенил	$CH_3CH_2CH\lessdot$	Пропилиден
$CH_3-CH_2-CH=CH-$	Бутен-1-ил		
$HC\equiv C-$	Этинил		
CH_3O-	Метокси		

Таблица 4

Название некоторых кислот и их радикалов

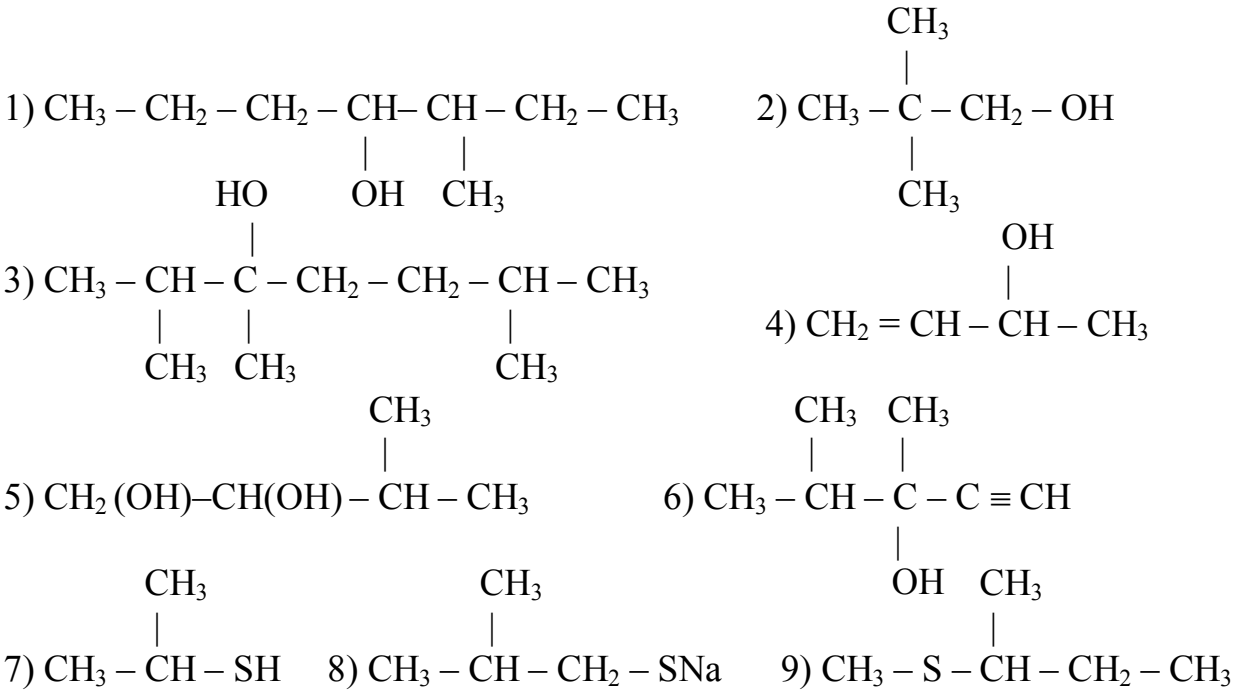
Название кислоты		Формула Радикала	Название радикала
ИЮПАК	тривиальное		
Предельные алифатические монокарбоновые кислоты			
Метановая	Муравьиная	HCO –	Формил
Этановая Про-	Уксусная	CH_3-CO –	Ацетил
пановая Бута-	Пропионовая	CH_3-CH_2-CO –	Пропионил
новая Пентано-	Масляная Ва-	CH_3-$(CH_2)_2$-CO –	Бутирил Ва-
вая Гексадека-	лериановая	CH_3-$(CH_2)_3$-CO –	лерил Паль-
новая	Пальмити-новая	CH_3-$(CH_2)_{14}$-CO –	митоил
Октадекановая	Стеариновая	CH_3-$(CH_2)_{16}$-CO –	Стеароил
Предельные алифатические дикарбоновые кислоты			
Этандиовая	Щавелевая	– OC – CO –	Оксалил
Пропандиовая	Малоновая	– OC – CH_2 – CO –	Малонил
Бутандиовая	Янтарная	– OC– $(CH_2)_2$ –CO –	Сукцинил
Пентандиовая	Глутаровая	– OC– $(CH_2)_3$ –CO –	Глутарил
Гександиовая	Адипиновая	– OC– $(CH_2)_4$ –CO –	Адипоил
Непредельные алифатические кислоты			
Пропеновая	Акриловая	CH_2 = CH – CO –	Акрилоил
2-Метилпропе-новая	Метакрило-вая	CH_2 = C(CH_3)–CO –	Метакрило-ил
транс-Бутен-2-овая	Кротоновая	CH_3CH = CHCO –	Кротоноил
цис-Октадецен-2-овая	Олеиновая	CH_3 $(CH_2)_7$ CH = CH $(CH_2)_7$ – CO –	Олеоил
транс-Бутен-2-диовая	Фумаровая	–OC–CH=CH–CO –	Фумароил
Карбоциклические кислоты			
Бензолкарбо-новая	Бензойная	C_6H_5 – CO –	Бензоил

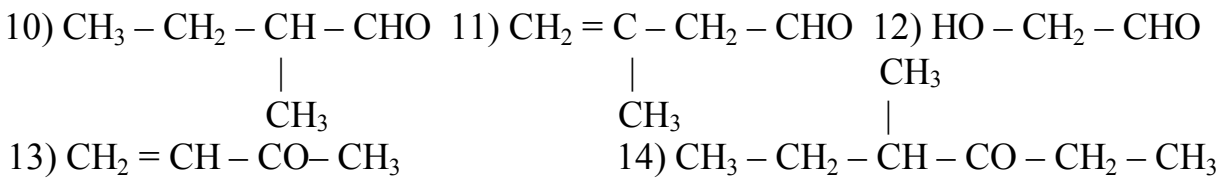
Метилбензол-карбоновая	Толуиловая	$CH_3 – C_6H_4 – CO –$	Толуил(орто, мета, пара)
Бензолдикар-боновая –1,2 ортогидрокси-бензойная	Фталевая (орто) Салициловая	 	Фталоил Салицилил

Контроль усвоения темы

1. В чем заключается принципиальное отличие систематической номенклатуры от а) тривиальной; б) рациональной?
2. Укажите порядок составных частей названия органического соединения по систематической номенклатуре (заместительный вариант).
3. Перечислите основные классы органических соединений.
4. Напишите формулы соединений по их названиям и укажите, к какому классу они относятся: 2-метил-3-этилпентен-1; бутандиол-1,2; 1,1,1,5-тетрабромпентанон-3; циклобутен, 2,2-диметилпропаналь.
5. К какому классу относится соединение, содержащее следующий набор функциональных групп: гидроксильная и карбонильная; аминогруппа и гидроксильная; карбонильная и сульфогруппа; сульфогруппа и карбоксильная.
6. В чем особенность названия ароматических структур по сравнению с обычными карбоциклическими? Напишите формулы следующих соединений: а) циклогексанол и гидроксибензол; б) циклогексансульфокислота и сульфобензол; в) карбоксибензол и циклогексанкарбоновая кислота.

7. Какое соединение относится к ароматическим спиртам: орто-дигидроксибензол или фенилметанол? Почему?
8. Напишите и назовите простые эфиры, образованные спиртами: метанолом и этанолом; бутанолом и этанолом.
9. Напишите и назовите всеми возможными способами сложные эфиры, образованные: а) уксусной кислотой и этанолом; б) масляной кислотой и метанолом; в) валериановой кислотой и пропанолом.
10. Напишите формулы сложных эфиров: метилметаноат; этилпропаноат; бутилпентаноат; пропилэтаноат.
11. Укажите (если присутствует в соединении) старшую функциональную группу и класс, к которому принадлежит соединение. Назовите следующие соединения по систематической номенклатуре:





15) $CH_3 - CH_2 - CH(CH_3) - COOH$

16) $HOOC - CH(CH_3) - CH_2 - CH_2 - COOH$

17) $CH_2Cl - COOH$

18) $CHCl_2 - COOH$

19) $CCl_3 - COOH$

20) $CH_3 - CH(CH_3) - CH(NO_2) - CH_3$

21) $CH_3 - CH_2 - CH(CH_3) - CH = CH - CH_2 - NO_2$

1.3. Изомерия. Изомеры

Химическое строение молекулы определяется природой и последовательностью связывания составляющих ее атомов. Для органических веществ состав и, соответственно, молекулярная формула не являются однозначными характеристиками. Одному и тому же составу может соответствовать большое количество реально существующих соединений. Вещества, имеющие один и тот же качественный и количественный состав, а, следовательно, одинаковую молекулярную формулу, обладают разными свойствами, если они отличаются своим химическим строением. Во внимание принимается не только порядок связывания атомов, составляющих молекулу, но и то, как они располагаются в пространстве. Вещест- ва с одинаковым составом и разными свойствами были названы изомерами, а явление существования изомеров – изомерией.

Явление изомерии – существование веществ, имеющих одинаковый состав, но отличающихся по свойствам, – представляет собой одно из наиболее своеобразных проявлений специфики органической химии.

Одним из первых случаев изомерии следует считать открытие циановой и гремучей кислоты. Циановую кислоту открыл в 1822 г Ф. Велер, а годом позднее Ю.Либих, изучая свойства гремучей кислоты, установил, что химический состав открытого им

гремучего серебра в точности соответствует составу циановокислого серебра, ранее изученного Велером. Оба вещества соответствуют формуле AgCNO, но отличаются по свойствам: гремучее серебро Либиха оказалось чрезвычайно сильным взрывчатым веществом, а трудно растворимое циановокислое серебро Велера не взрывало. Через несколько лет Я. Берцелиус нашел еще одну пару изомеров: виноградную и винную кислоты. Им же был предложен и сам термин “изомерия”. Общая причина изомерии большинству исследователей была ясна с самого начала – это различное распределение атомов в молекуле, но для понимания и объяснения «различного распределения» понадобилось несколько десятилетий. Настоящее объяснение явление изомерии получило лишь на осно- ве теории химического строения А.М. Бутлерова. Одной из основных форм проверки правильности теории строения явилось соответствие между числом предсказываемых и числом фактически существующих изомеров.

Изомерами называются соединения с одинаковым составом, но отличающиеся последовательностью связывания атомов и (или) расположением их в пространстве.

Изомеры делятся на две основные группы: структурные изомеры (также называемые изомерами строения) и пространственные изомеры (стереоизомеры).

Структурная изомерия в свою очередь подразделяется на следующие виды:

а) изомерия углеродного скелета

б) изомерия положения функциональных групп, заместителей или кратных связей

в) изомерия взаимного положения

г) изомерия функциональных групп (межклассовая изомерия)

д) метамерия;

е) динамическая изомерия (таутомерия)

1.3.1. Структурная изомерия

Разновидности структурной изомерии:

а) ***по углеродному скелету*** – бутан и изобутан (2 – метилпропан), их молекулярные формулы одинаковы по составу: C_4H_{10}.

$CH_3 – CH_2 – CH_2 – CH_3$ (1) бутан

$CH_3 – CH(CH_3) – CH_3$ (2) изобутан

Формула (1) изображает строение углеводорода C_4H_{10}, в котором четыре атома углерода (углеродный скелет) образуют неразветвленную цепь; в этой молекуле два первичных атома углерода (крайние атомы углерода) и два вторичных атома углерода (средние атомы углерода).

Формула (2) выражает строение другого углеводорода C_4H_{10}. В этом углеводороде атомы углерода образуют разветвленную цепь (скелет молекулы), содержащую третичный атом углерода (средний) и только первичные атомы углерода. Различие в химическом строении этих двух изомерных углеводородов приводит к различию физических свойств, а особенно химических свойств (с бромом на свету изобутан реагирует в 10 раз быстрее, чем бутан).

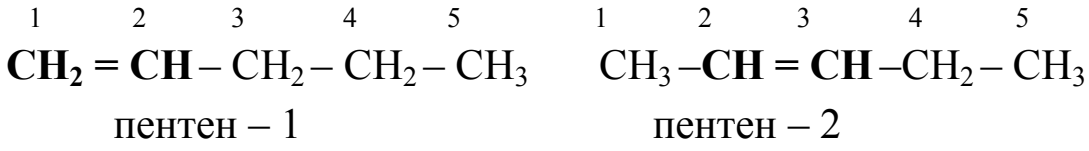
б) Изомеры по ***различному положению функциональных групп, заместителей или кратных связей при одинаковом углеродном скелете:***

$CH_3 – CH_2 – CH_2 – \mathbf{OH}$ пропанол –1

$CH_3 – CH(\mathbf{OH}) – CH_3$ пропанол –2

(изомеры по положению функциональных групп)

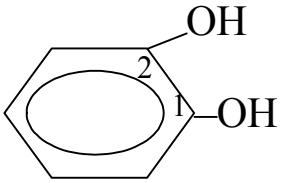
Функциональная гидроксильная группа (**OH**) в пропаноле–1 находится у первичного атома углерода, в пропаноле–2 находится у вторичного атома углерода. Такое расположение функциональной группы влияет на физические и химические свойства этих спиртов, например, при окислении пропанола–1 образуется альдегид – пропаналь, а при окислении пропанола–2 образуется кетон – пропанон, более известен под названием ацетон.



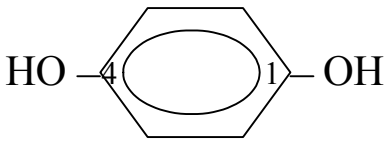
пентен – 1 пентен – 2

(изомеры по положению кратных связей)

в) Разновидность структурной изомерии – существование соединений с различным ***взаимным расположением функциональных групп или кратных связей*** (изомерия взаимного расположения) при одинаковом углеродном скелете молекул). Для ароматических соединений такое расположение отмечается как мета–, орто– и пара–:



орто–дигидроксибензол
(пирокатехин)



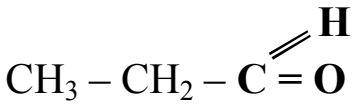
пара–дигидроксибензол
(гидрохинон)

Во всех приведенных выше примерах изомеры имеют одинаковую химическую природу (принадлежат к одному классу соединений). В некоторых случаях вещества с одинаковым химическим составом принадлежат разным классам соединений.

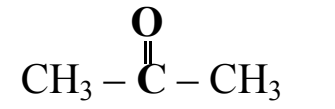
г) изомерия функциональных групп (***межклассовая изомерия***)

Простой показательный пример этого типа изомерии – альдегиды и кетоны.

Химическому составу C_3H_6O соответствует пропаналь (альегид) и пропанон (ацетон).

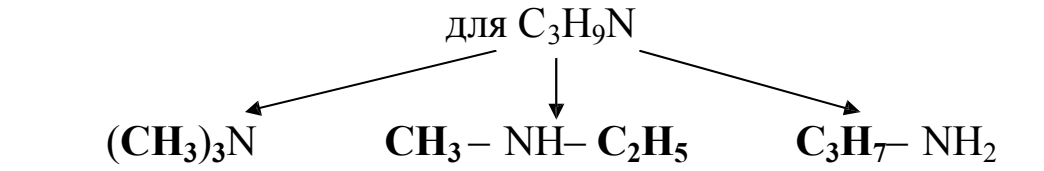


пропаналь



пропанон (ацетон)

д) ***метамерия*** – изомерия, характерная для одного класса соединений (чаще рассматривается для аминов), заключается в содержании различных радикалов при функциональной группе.



триметиламин метилэтиламин пропиламин

е) Явление, при котором два (или более) структурных изомера быстро превращаются друг в друга и между ними существует подвижное (динамическое) равновесие – ***таутомерия***. Термин таутомерия (от греч. tautjos – тот же самый) был предложен немецким химиком К. Лааром (1885). Таутомерия присуща различным классам соединений, чаще гетерофункциональным соединениям.

Сущность ее заключается во взаимном превращении изомеров с переносом какой–либо подвижной группы и соответствующим перераспределением электронной плотности.

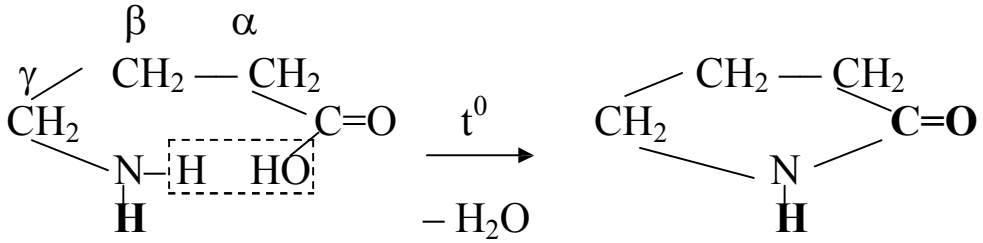
В большинстве случаев таутомерные превращения сопровождаются переносом протона от одного атома к другому, поэтому та-

кие виды таутомерии объединяются под общим названием ***прототропной таутомерии.***

Одной из разновидностей прототропной таутомерии является ***лактам–лактимная таутомерия.*** Лактамы – внутренние циклические амиды, которые образуют γ-аминокислоты. Лактим – лактамная таутомерия сопровождаются переносом протона от атома азота к циклическому карбонильному углероду (динамическое равновесие между лактамными и лактимными формами).

γ β α

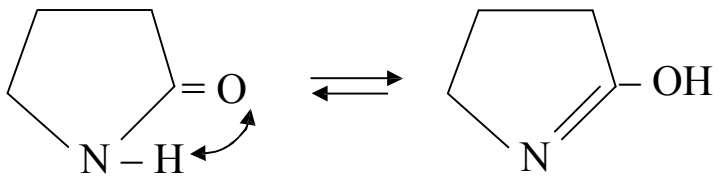
γ-аминомасляная кислота ($NH_2–CH_2–CH_2–CH_2–COOH$) при нагревании отщепляет воду и образует циклические амиды–лактамы:



γ-NH_2–масляная кислота γ– бутиролактам

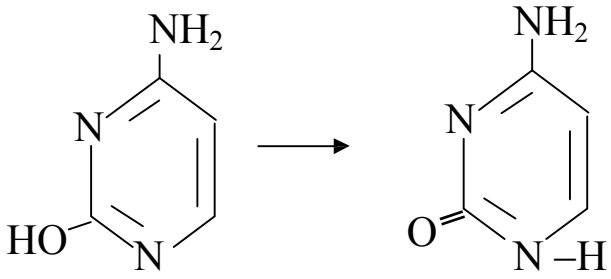
Легкость протекания таких реакций связана с повышенной термодинамической устойчивостью пяти– и шестичленных циклических соединений.

Незамещенные по азоту лактамы легко претерпевают лактам–лактимную таутомерию (динамическое равновесие между лактамной и лактимной формами).



лактамная форма лактимная форма

Лактим-лактамная таутомерия особенно важна для ароматических гетероциклов с гетероатомами азота – азотистых оснований, входящих в состав нуклеиновых кислот.

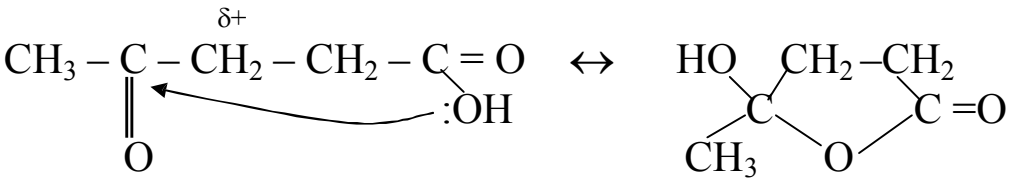


цитозин

(лактимная форма) (лактамная форма)

Обычно лактамная форма в равновесии преобладает.

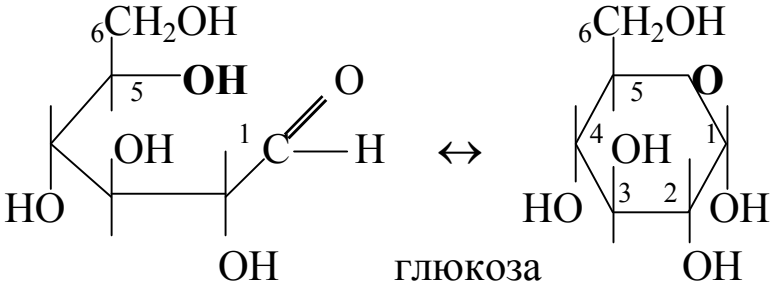
Стоит рассмотреть еще один вид таутомерии ***цикло–оксо-таутомерия.*** Возникновение цикло–оксо-таутомерии обусловлено тем, что гидроксильная группа (**OH**) как нуклеофил *обратимо* присоединяется к кетонной группе.



4–оксопентановая кислота 4–гидрокси–4–пентанолид

(открытая форма) (циклическая форма)

Цикло–оксо– таутомерия более известна для моносахаридов



глюкоза

(альдегидная форма) (циклическая форма)

В твердом состоянии моносахариды находятся в циклической форме. В растворах в виде равновесной смеси таутомеров – открытой (альдегидной) и циклических форм и, хотя, на открытую форму приходится ~ 0,02% , динамическое равновесие всегда обеспечивает альдегидную форму моносахаридов, что и проявляется в характерных химических реакциях на альдегидную группу.

Важно не абсолютное содержание того или иного таутомера, а возможность перехода таутомеров друг в друга, пополняя какую–либо форму по мере ее расходования в каком-либо процессе.

1.3.2. Пространственная изомерия (стереоизомерия)

Для органических веществ, помимо структурной изомерии (изомерии строения), возможна пространственная изомерия, или стереоизомерия. Молекулы существуют и вступают в химические превращения в трехмерном пространстве как *стереоизомеры*, в связи с чем особую важность приобретает знание их пространственного строения, что составляет предмет стереохимии.

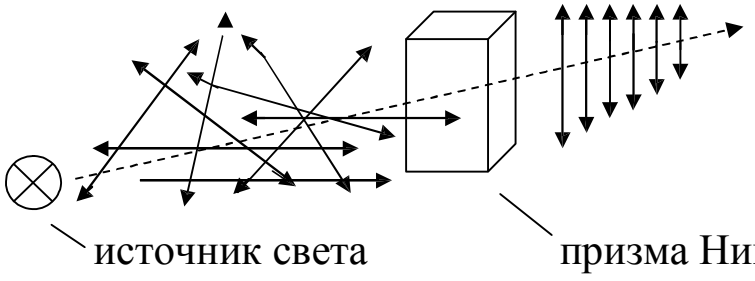
Пространственные изомеры (стереоизомеры) **-** это соединения с одинаковым строением, то есть одной и той же последовательностью соединения атомов, но отличающиеся расположением атомов в пространстве. Следует отметить, что обычные структурные формулы, с помощью которых можно передать порядок соединения атомов друг с другом, не отражают пространственного строения молекулы.

Существует два вида пространственной изомерии. Первый из них – **оптическая** (зеркальная) **изомерия**. Чаще всего причиной такой изомерии служит *асимметрический* атом углерода.

Асимметрический атом углерода– атом, связанный с *четырьмя различными* атомами или группами, обозначается всегда звездочкой ***C**. Как правило, такой атом находится в состоянии sp^3-

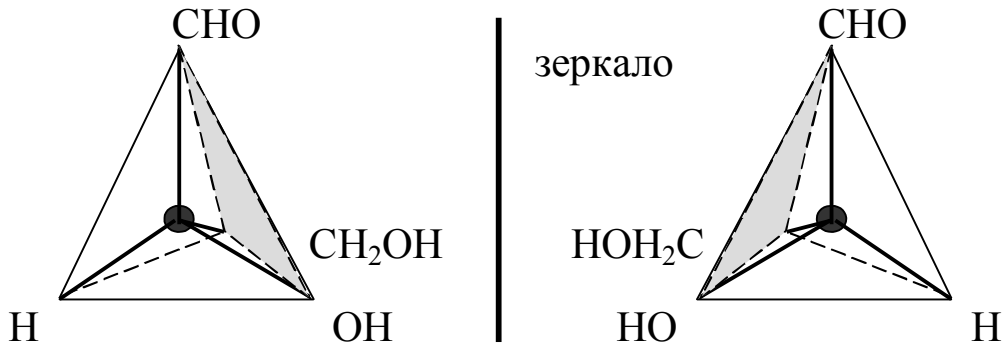
гибридизации (тетраэдрическое состояние). В молочной кислоте $CH_3{}^{*}\mathbf{C}HOH–COOH$ атом углерода $^{*}\mathbf{C}$ является асимметрическим. У такого атома отсутствуют элементы симметрии. Молекулы, содержащие асимметрический атом углерода, не имеют центра и плоскости симметрии, они *не совместимы со своим зеркальным изображением.* Это свойство называется хиральностью, а сами молекулы – хиральными. Термин “хиральность” был введен анг- лийским физиком У. Томпсоном (1884) означает, что два предмета находятся в таком отношении друг к другу, как левая и правая ру- ки (от греч. *cheir* – рука), то есть представляют собой зеркальные изображения, не совпадающие при попытке совместить их в пространстве. Наличие в молекуле асимметрического атома приводит к возникновению двух изомеров, один из них является зеркальным отражением другого. Пара пространственных изомеров, представляющих несовместимые в пространстве зеркальные изображения – **энантиомеры**. Энантиомеры сходны по физическим и химическим свойствам, отличить их можно при помощи воздействия на них поляризованного света.

Обычный свет представляет собой электромагнитные волны, колебания которых происходит во всех направлениях, перпендикулярных направлению распространения луча. Если обычный свет пропустить через призму, изготовленную из исландского шпата (призма Николя), то он становится плоско поляризованным, т.е. колебания векторов осуществляются только в одной плоскости. Эта плоскость называется **плоскостью** поляризации света.



Поляризация света в призме Николя

Энантиомеры способны вращать плоскость поляризации света, то есть *обладают оптической активностью*. Отсюда происходит их другое, исторически сложившееся название – оптические изомеры. Энантиомеры имеют одинаковые значения величин угла вращения, но противоположные его направления: левовращающий обозначают знаком (–), правовращающий обозначают знаком (+). Величину и знак вращения хиральных соединений нельзя предсказать; они определяются экспериментально с помощью приборов–поляриметров. Установление абсолютной конфигурации, то есть истинного расположения в пространстве заместителей у хирального центра, производится с использованием физико-химических методов, в частности рентгеноструктурного анализа. D, L –система обозначения конфигурации была предложена в 1906 году М.А. Розановым. За конфигурационный стандарт был принят **глицериновый альдегид.**



L (–)–глицериновый альдегид **D** (+)– глицериновый альдегид

Энантиомеры глицеринового альдегида

Было найдено простое и оригинальное решение – левовращающему глицериновому альдегиду была произвольно приписана форму-

ла (1), а правовращающей форме – структура (2). Его право- и левовращающим энантиомерам были приписаны конфигурации, обозначенные как D (+) и L (–) глицериновые альдегиды. Конфигурацию других хиральных молекул определяют, сравнивая с конфигурацией одного из энантиомеров глицеринового альдегида. Правильность произвольно приписанной (+) глицериновому альдегиду конфигурации в дальнейшем была подтверждена экспериментально и приобрела силу абсолютной конфигурации. Заглавные буквы L и D стали символами стереохимической номенклатуры.

В старой литературе можно встретить символы ***l*** и ***d*** для обозначения лево- и правовращающих энантиомеров соответственно. Их ни в коем случае не следует отождествлять с современными конфигурационными символами **L** и **D**.

Соединения, имеющие конфигурационное сходство с оптически активным левовращающим глицериновым альдегидом, относят к **L–**ряду, и соответственно соединения, в которых расположение атомов похоже на конфигурацию правовращающего глицеринового альдегида, относят к **D –** ряду.

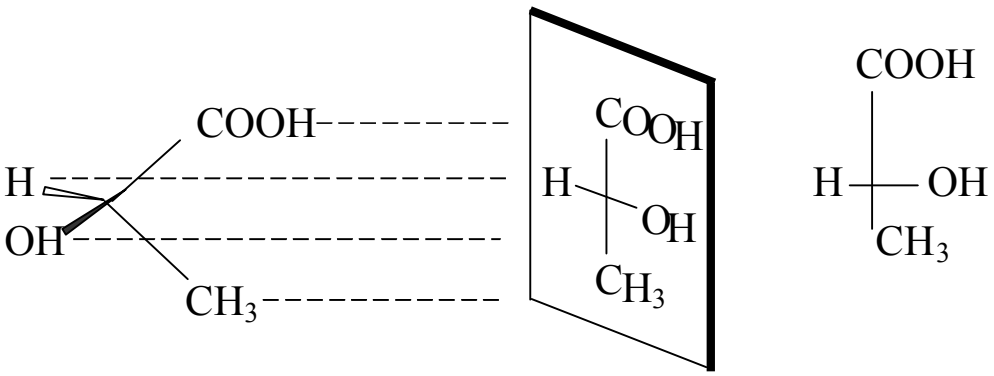
Отнесение стереоизомеров к D или L-стереохимическому ряду проводили путем химической корреляции, путем поэтапного превращения исследуемого соединения в соответствующий глицериновый альдегид или, наоборот.

Абсолютная конфигурация оптического вещества D-винной кислоты была определена методом рентгеноструктурного анализа в 1951 году. Эта конфигурация оказалась такой же, какую для нее установили путем химической корреляции с глицериновым альдегидом, и конфигурации всех веществ, соотнесенных с винной кислотой, оказались истинными и не потребовалось пересмотра обозначения конфигураций.

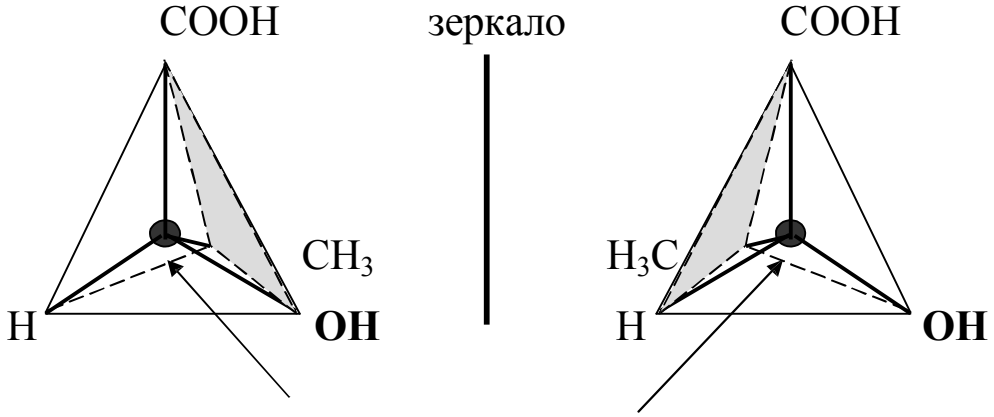
Для изображения энантиомеров на плоскости используют проекционные формулы Фишера, называемые иногда просто про-

екциями Фишера. Для построения проекции Фишера углеродную цепь располагают вертикально таким образом, чтобы вверху оказалась старшая группа. У гидроксикислот принято располагать тетраэдр так, чтобы наверху оказывается карбоксильная группа, а на горизонтальном ребре, повернутом к наблюдателю, располага- ются атом водорода и гидроксильная группа.

Асимметрический атом углерода, находящийся в центре тетраэдра, переносится на плоскость в точку пересечения горизонтальной и вертикальной линий и не обозначается символом.



Построение проекционной формулы молочной кислоты.



Асимметрический атом углерода

D (–) – молочная кислота L (+) – молочная кислота

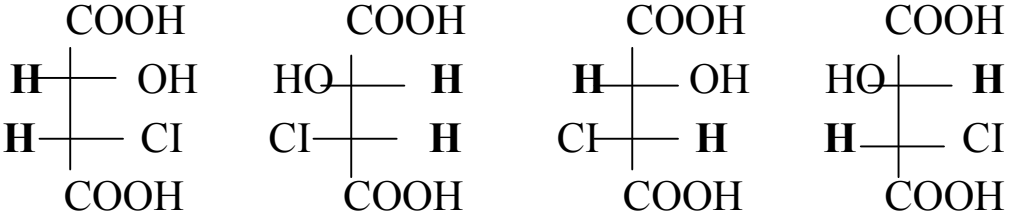
энантиомеры молочной кислоты

Как видно из вышеприведенного рисунка, молочная кислота является примером пары энантиомеров с одним центром хиральности. Энантиомеры молочной кислоты представляют легкоплавкие призмы с $T_{пл.}25^0C$, но противоположные по знаку вращения: -2.6^0 и $+2.6^0$ (2.5% водный раствор). **Рацемат** (равная смесь энантиомеров) молочной кислоты оптически неактивен. Молочная кислота получается в процессе молочнокислого брожения, которое является результатом жизнедеятельности бактерий, перерабатывающих сахаристые вещества. Биологическую активность проявляют α– гидроксикислоты **L–**ряда.

Стереоизомеры, не являющиеся энантиомерами, называют **диастереомерами**. В отличие от энатиомеров, диастереомеры обладают заметным различием в физических и химических свойствах. Применяя методы разделения органических соединений, диастереомеры можно разделить между собой. Различают два вида диастереомерии: σ – диастереомерия и π– диастереомерия.

σ – Диастереомерия возникает в соединениях, имеющих два и более асимметрических центра. Подсчет числа стереоизомеров для них проводится по формуле 2^n, где n – число асимметрических атомов углерода. При наличии двух асимметрических атомов соединение может существовать в виде четырех стереоизомеров (2^2=4), составляющих две пары энантиомеров. Каждая пара образует рацемат.

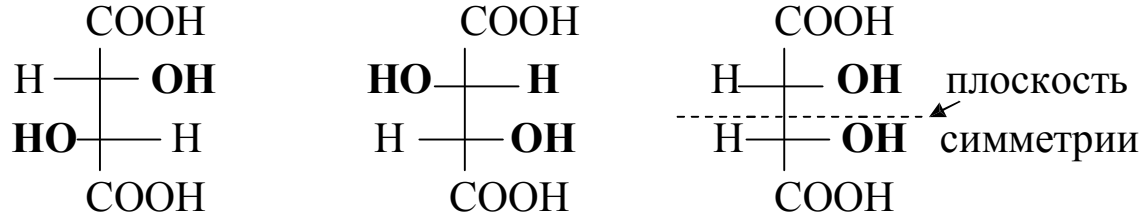
Для 2–гидрокси–3–хлорбутандиовой (хлорояблочной) кислоты это следующие стереоизомеры:



эритро–форма (I) эритро–форма (II) трео–форма (III) трео–форма (IV)

Пары стереоизомеров (I) и (II), а также (III) и (IV) относятся друг к другу как предмет и несовместимое с ним зеркальное изображение, то есть являются парами энантиомеров. Стереоизомеры в любых других парах являются диастереомерами. Так, пара (I) и (III) атомы С-2 имеют одинаковую конфигурацию, тогда как атомы С-3 – противоположную; подобная ситуация наблюдается в парах (I) и (IV), (II) и (III), (II) и (IV). В прекционных формулах (I) и (II) атомы водорода находятся по одну сторону проекции, такие стереоизомеры называют *эритро*– формами. В формулах (III) и (IV) атомы водорода находятся по разные стороны вертикальной линии проекции Фишера, такие формы называю *трео*– формами.

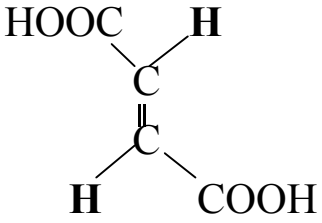
В тех случаях, когда асимметрические атомы углерода имеют одинаковое окружение, общее число конфигурационных стерео- изомеров **не** отвечает формуле $\mathbf{2^n}$: пример, винная (2,3– дигидроксибутандиовая кислота). Имея два асимметрических атома углерода, эта кислота должна бы существовать в виде четырех стереоизомеров. Однако для нее известны только три индивидуальных стереоизомера: D– и L– винные кислоты и оптически недеятельная – мезовинная кислота. Среди химиков долгое время не было единого мнения по отнесению энантиомеров винных кислот к D– или L– ряду. Чаще же отнесение делается на основании конфигурации верхнего в проекции Фишера центра хиральности. Абсолютная конфигурация D-винной кислоты была определена в 1951 году методом рентгеноструктурного анализа и оказалась такой, какую для нее установили путем химической корреляции с глицериновым альдегидом.



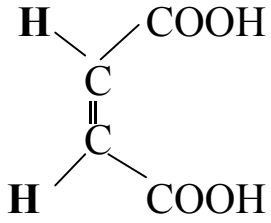
D– винная кислота L– винная кислота мезовинная кислота

В настоящее время рентгеноструктурный анализ является одним из основных методов установления пространственного строения молекулы. Отсутствие оптической активности у мезовинной кислоты объясняется тем, что молекула имеет плоскость симметрии, проходящую через середину связи С-2– С-3; верхняя часть молекулы над этой плоскостью симметрии является зеркальным отображением части молекулы, находящейся под плоскостью. Если составить смесь из D– винной и L– винной кислот в соотношении 50:50, то она будет оптически неактивной, эта смесь называется виноградной кислотой. Однако D,L- система имеет ограниченное применение и используется в основном в химии углеводов, аминокислот. Для обозначения конфигурации асимметрических атомов в хиральных молекулах используется R,S- система, в основе которой лежит принцип старшинства заместителей.

Кроме оптической изомерии, Вант–Гофф объяснил существование **геометрической** изомерии (**цис–транс изомерия**). Такой вид изомерии присущ основном алкенам.. Пространственная изомерия алкенов обусловлена различным расположением заместителей относительно плоскости π–связи. Такой вид стереоизомерии называется **π–диастереомерия**. π–Дистереомеры различаются по своим физическим свойствам. У цис–изомеров одинаковые заместители (как правило, атомы водорода) расположены по одну сторону плоскости симметрии, а у транс– изомеров они находятся по разные стороны. Пример цис–транс изомерии - фумаровая и малеиновая кислоты.



фумаровая
бутендиовая кислота (транс)

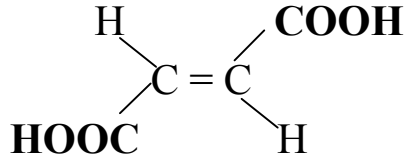


малеиновая
бутендиовая кислота (цис)

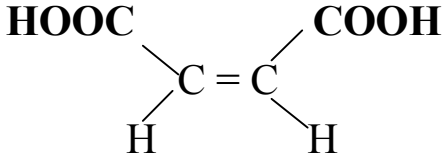
Эти две кислоты, имея одинаковый химический состав, являются π–диастереомерами, обладают разными не только физическими и химическими свойствами, но и разной биологической активностью.

Цис– транс– изомеры существуют потому, что свободное вращение вокруг двойной связи не происходит, иначе неизбежно нарушилась бы π–связь. Обозначение *цис– транс–* изомеров подразумевает нахождение одинаковых заместителей у двойной связи и применимо далеко не во всех случаях.

Для обозначения конфигурации двойных связей *цис– транс–* изомеров используется так называемая *E,Z* – система, в основе которой лежит принцип старшинства заместителей (правило последовательности). Для этого в парах лигандов (заместителей), соединенных с каждым из атомов двойной связи, определяют старшинство заместителей. Если старшие заместители каждой пары находятся по одну сторону двойной связи, то конфигурацию обозначают префиксом *Z* – (от нем. *zusammen* – вместе), в том случае, когда старшие лиганды находятся по разные стороны плоскости двойной связи, применяют префикс *E* – (от нем. entgegen – напротив).

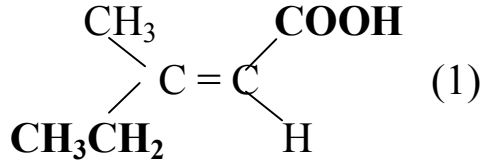


E –бутендиовая кислота (транс)



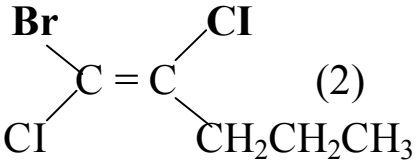
Z – бутендиовая кислота (цис)

Для вышеприведенных примеров обозначение *цис– транс–* изомеров понятно и применимо. Приведем еще примеры:



(1)

(*E*)–3–метилпентен–2–овая кислота



(2)

(*Z*) –1–бромо–1,2 –дихлоро–пентен–1

В приведенных примерах нет одинаковых заместителей, находящихся у двойной связи. В (1) примере старшие лиганды (заместители) – **COOH** и **CH_3CH_2** находятся по разные стороны плоскости двойной связи, поэтому используется префикс (*E*) и соединение называется (*E*)–3–метилпентен–2–овая кислота. В примере (2) старшие лиганды (заместители) – **Br** и **Cl** находятся по одну сторону плоскости двойной связи, отмечаются префиксом (*Z*) и соединение называется (*Z*) –1–бромо–1,2 –дихлоропентен–1.

Контроль усвоения темы

1. Напишите структурные формулы изомерных углеводородов состава C_7H_{16}, главная цепь которых состоит из пяти углеродных атомов, и назовите их.
2. Напишите структурную формулу всех углеводородов, изомерных триметилпропилметану, и назовите их.
3. Напишите структурные формулы изомерных углеводородов состава C_6H_{14}; укажите изомеры, содержащие третичные атомы углерода. Назовите эти углеводороды.
4. Какое из приведенных соединений имеет цис- транс- изомеры?

а) $CH_2 = \overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}} - COOH$ б) $CH_3 - \overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}} = CH - COOH$

в) $HOOC - C_6H_4 - COOH$ г) $CH_3 - CH = CH - COOH$

5. Глицерин – оптически неактивное вещество, а глицериновый альдегид проявляет оптическую активность. Написать структурные формулы гдицерина (пропантриола- 1,2,3) и глицеринового альдегида (2,3-дигидроксипропаналя) и объяснить появление асимметрического (хирального) атома углерода в

глицериновом альдегиде (как выделяется такой атом в соединении?).

6. Какими характерными признаками должно обладать вещество, чтобы оно было оптически активным? Как проявляется оптическая активность вещества?
7. Рацемат, определение. Объяснить, почему мезовинная кислота, имея два хиральных центра, является оптически неактивным веществом.
8. Один из видов структурной изомерии является изомерия функциональных групп, привести примеры изомерии функциональных групп.
9. К какому основному виду изомерии (структурной или пространственной) следует отнести изомерию по положению заместителей или кратных связей, привести примеры.
10. Энантиомеры – пространственные изомеры. Написать проекционные формулы энантиомеров глицеринового альдегида, отметить асимметрические атомы углерода. Указать, какая функциональная группа в проекционной формуле глицеринового альдегида определяет принадлежность к стереохимическим рядам (D– или L– ряду).
11. Лактим-лактамная таутомерия характерна для ароматических гетероциклов с гетероатомами азота – азотистых оснований, входящих в состав нуклеиновых кислот. На примере цитозина показать суть этого вида таутомерии.
12. Сколько изомеров будет иметь пентен по положению двойной связи?

1.4. Химические связи. Электронные эффекты в органических молекулах

Считают, что в атоме углерода один s- и три $p_{x,y,z}$ – электрона не существуют в чистом " виде, а претерпевают гибридизацию. В зависимости от числа вступивших в гибридизацию орбиталей атом углерода в органических соединениях может находиться в трех видах гибридизации.

Первое валентное состояние, sp^3- гибридизация - это преобразование одной 2s и трех $2p_{x,y,z}$– атомных орбиталей (АО), возникают четыре равноценные sp^3- орбитали, направленные в пространстве к вершинам тетраэдра под углом $109{,}5^o$. В таком состоянии атом углерода находится в предельных углеводородах – алканах.

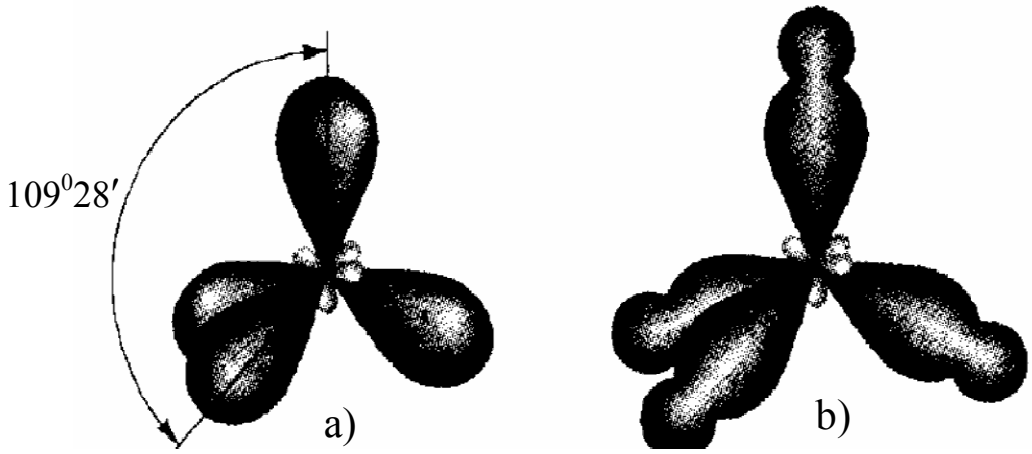


Рис. 2.1. Тетраэдрическая модель метана:

а) четыре sp^3 – АО атома углерода С

б) четыре σ – связи С – Н

Второе валентное состояние, sp^2 – гибридизация это преобразование одной 2s и двух 2 $p_{x,z}$ –орбиталей, возникают три равноценные гибридные sp^2 –орбитали, находящиеся в одной плоскости под углом 120° друг к другу, а негибридизированная p_y – орбиталь в перпендикулярной к ней плоскости. В таком состоянии атом углерода находится в алкенах – углеводородах с двойной связью и в ароматических соединениях.

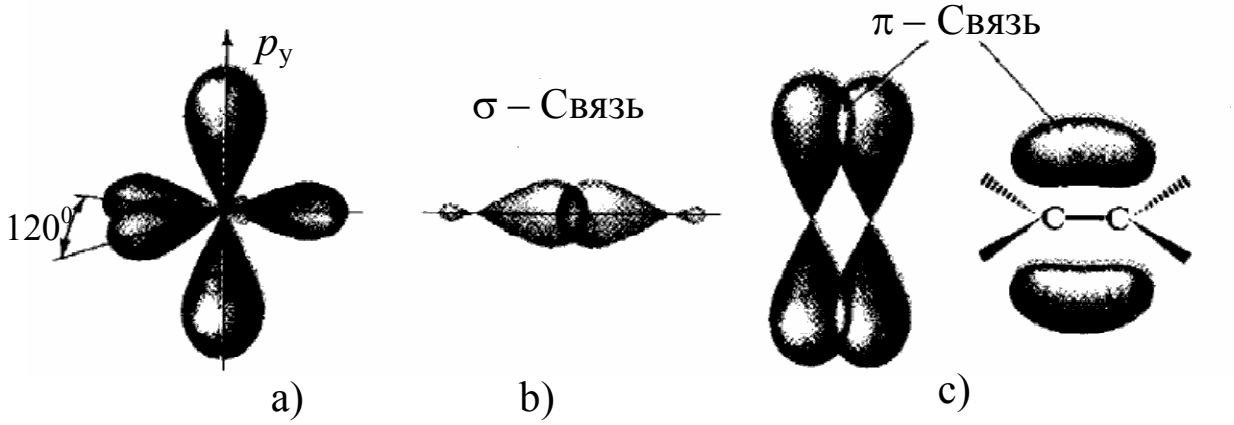


Рис. 2.2. Образование σ (сигма) – и π (пи) – связей между атомами углерода в sp^2 – гибридизации:

a) три sp^2 –орбитали в одной плоскости под углом 120^0 и перпендикулярная к этой плоскости p_y– атомная орбиталь.

b) σ –связь, образованная при лобовом перекрытии двух sp^2 – АО

c) π -связь – связь, образованная при боковом перекрывании двух параллельных друг другу, негибридизированных p-АО.

Третье валентное состояние, sp– гибридизация - это преобразование 2s–орбитали и 2p–орбитали, возникают две равноценные sp-орбитали, расположенные линейно и две $p_{y,z}$ –орбитали в двух взаимно перпендикулярных плоскостях. В таком состоянии атом углерода находится в алкинах – углеводородах с тройной связью.

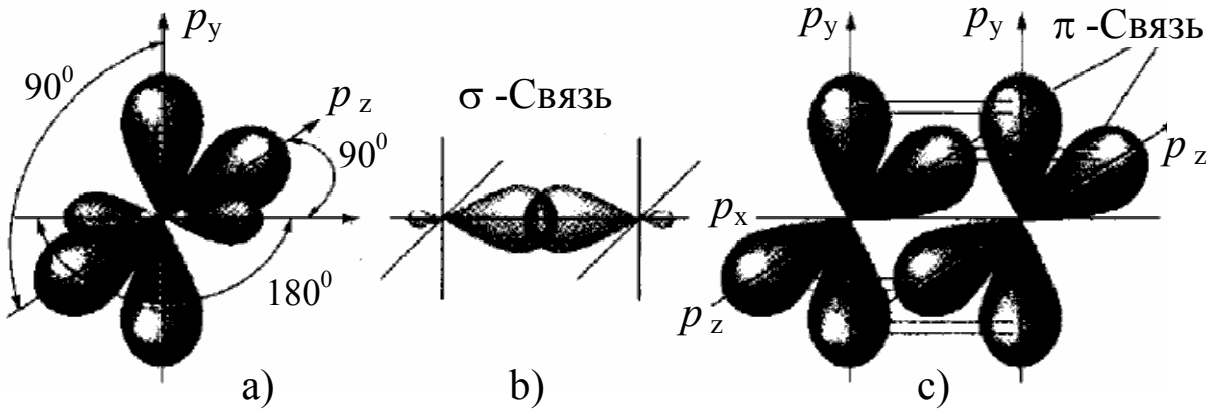


Рис. 2.3. Образование тройных связей C ≡ C

a) атом углерода в состоянии sp– гибридизации

b) образование σ – связи из двух sp–гибридных орбиталей

c) образование двух π – связей в ацетилене

σ - Связь – одинарная ковалентная связь, образованная при перекрывании АО по *прямой (оси)*, соединяющей ядра двух связываемых атомов; σ –связь может возникать при перекрывании любых орбиталей (рис. 2.1–2.3). **π-Связь–**связь, образованная при *боковом* перекрывании негибридизированных p-АО. (Рис. 2.2 – 2.3).

Сочетание одной **σ-** и одной **π-** связей (двойная связь), одной **σ-** и двумя пи связями (тройная связь) - *кратные* связи. Двойная связь короче одинарной, тройная - двойной связи; с увеличением доли s–орбитали в гибридной орбитали уменьшается длина связи.

Свойства ковалентной связи выражают через ее количественные характеристики: **энергию, длину, полярность, поляризуемость**.

Полярность связи обусловлена неравномерным распределением (поляризацией) электронной плотности. Причина полярности связи – различие в электроотрицательности связанных атомов. *Электроотрицательность* характеризует способность атома в молекуле удерживать валентные электроны. Электроотрицательность не является абсолютной константой элемента, она зависит от эффек-

тивного заряда ядра, вида гибридизации АО и влияния замес- тителей. Например, электроотрицательность атома углерода нахо- дящегося в состоянии $\mathbf{sp^2}$– или **sp** – гибридизации выше, чем в состоянии $\mathbf{sp^3}$- гибридизации (C_{sp} = 3.1, C_{sp^2} = 2.8, C_{sp^3} = 2.5).

Связь будет *полярной***,** если она образована разными по элек- троотрицательности атомами. Смещение электронной плотности полярной **σ–связи** обозначают *прямой* стрелкой, совпадающей с валентной чертой; смещение полярной **π- связи** изображается **изо- гнутой** стрелкой:

Поляризуемость связи выражается в смещении электронов связи под влиянием внешнего электромагнитного поля, в том чис- ле и другой реагирующей частицы. Поляризуемость определяется подвижностью электронов. По поляризуемости **π**- связь значи- тельно превосходит **σ-** связь, так как максимум электронной плотности π- связи располагается дальше от связываемых ядер. Поляризуемость в значительной мере определяет реакционную способность молекул по отношению к реагентам.

1.4.1. Индуктивный эффект

Передача электронного влияния заместителей по цепи σ- связей – *индуктивный эффект,* обозначают ***I***. Графически дей- ствие ***I*** – эффекта изображают стрелкой**,** совпадающей с положе- нием валентной черточки и направленной острием в сторону более электроотрицательного атома. Индуктивный эффект из-за слабой поляризуемости σ- связи затухает через три – четыре связи в цепи. У атома водорода индуктивный эффект принят за 0 (I_0).

Заместитель (X), который притягивает электронную плотность σ – связи сильнее, чем атом водорода, проявляет *отрицательный* ин- дуктивный эффект (-*I*), он снижает электронную плотность системы

Такие заместители называют *электроакцепторными* – это большинство функциональных групп (галогены, OH, NO_2, NH_2, COOH и др.) и катионы.

Если заместитель смещает электронную плотность σ–связи в сторону атома углерода цепи, то он проявляет *положительный* индуктивный эффект +*I*). Такие заместители называются *электронодонорными* – это алкильные (метильные, этильные и т.д.) группы, металлы и анионы.

Индуктивный эффект вызывает поляризацию молекул и появление дипольного момента. Направление поляризации связи можно установить, учитывая электроотрицательность гетероатома, например, электроотрицательность элементов в таблице Д.И. Менделеева растет слева направо в периодах и снизу вверх в группах. Большинство функциональных групп - галогены, OH, NO_2, NH_2, COOH и др. проявляют отрицательный *I*- эффект, причем тем сильнее, чем больше электроотрицательность соответствующего гетероатома.

- *I* – Эффект заместителя

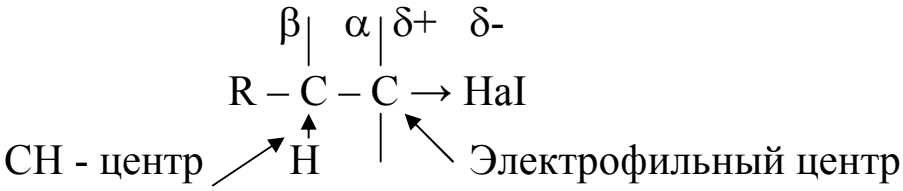
$CH_3 \rightarrow CH_2 \rightarrow \mathbf{Cl}$ $CH_3 \rightarrow CH_2 \rightarrow \mathbf{NO_2}$ $CH_3 \rightarrow CH_2 \rightarrow \mathbf{OH}$

Индуктивный эффект оказывает влияние на свойства органических соединений, например, на их кислотность. Так, фтористоводородная кислота сильнее карбоновых (органических) кислот, а OH – кислоты значительно сильнее NH- кислот с одинаковыми радикалами, NH - кислоты значительно сильнее CH – кислот самых слабых из всех кислот Бренстеда. Введение в молекулу уксусной кислоты электроноакцепторных атомов хлора резко повышает кислотность хлорзамещенных уксусных кислот.

Индуктивный эффект хлора приводит к понижению электронной плотности на связи O – **H** в COOH – группе

(**Cl** ←$\mathbf{CH_2}$←**C(O)**←**O**←**H),** что облегчает диссоциацию кислоты.

Наличие в молекуле электроотрицательного атома галогена в галогенуглеводородах приводит к перераспределению электронной плотности и появлению в молекуле двух реакционных центров: электрофильный центр - атом углерода, связанный с галогеном и СН-кислотный центр – полярная связь С – Н у атома углерода в β-положении к галогену.



В отличие от мезомерного эффекта индуктивный эффект быстро затухает с увеличением числа связей между взаимодействующими группами.

1.4.2. Мезомерный эффект

p- Орбитали нескольких атомов могут перекрываться друг с другом, образуя единую (общую) π- электронную систему. В этой системе особый вид взаимного влияния атомов, который называется сопряжением. ***Сопряжение*** – это образование в молекуле единого делокализованного электронного облака в результате перекрывания негибридизированных *p*- орбиталей. Участвующие в сопряжении делокализованные *p*-орбитали могут принадлежать либо двум или более π-связям либо π-связи и одному атому с *p*-орбиталью. В соответствии с этим различают **π, π -** сопряжение и **p,π -** сопряжение.

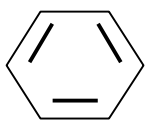
а) **π, π -** сопряженные системы:

$H_2C = CH – CH = CH_2$, Бутадиен-1,3

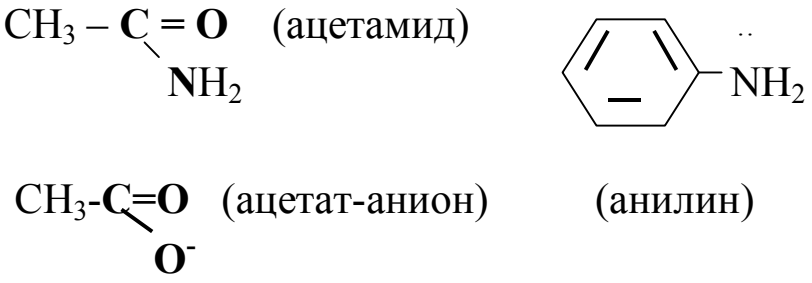
$H_2C = CH – C \equiv N$ акрилонитрил

$CH_2 = CH – CH = CH – CH = CH_2$, гексатриен – 1,3,5

$H_2C = CH – C(=O)H$ акролеин

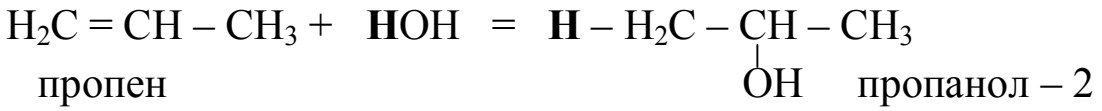

бензол

б) p,π - сопряженные системы**:**

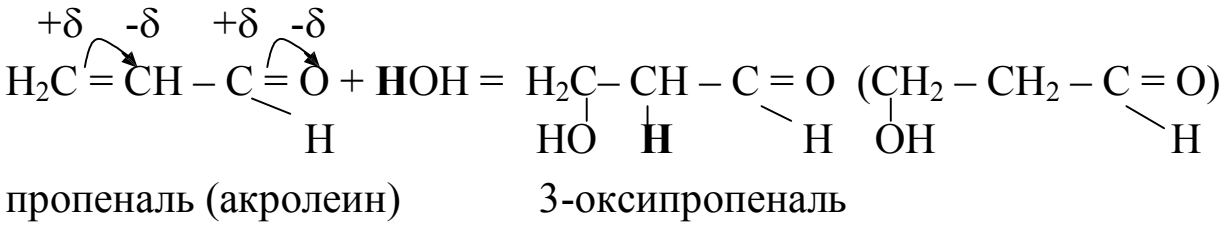


Наличие сопряженной системы отражается на химических свойствах таких соединений.

Пример: гидратация (присоединение H_2O), гидрогалогенирование алкенов происходит в соответствии с правилом Марковникова: водород присоединяется к более гидрогенизированному атому углерода двойной связи:



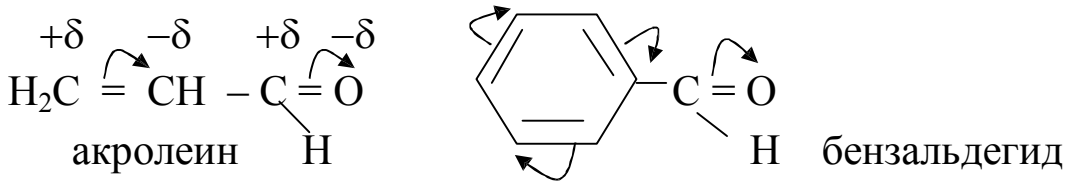
а гидратации пропеналя идет против правила Марковникова (происходит перераспределение электронной плотности):



Система сопряжения может быть открытой или замкнутой и содержать не только атомы углерода, но и гетероатомы. Передача электронного влияния заместителей по *сопряженной* системе – **мезомерный** эффект, обозначается буквой **М**. При этом заместитель сам участник сопряженной системы. Заместитель – электронодонор проявляет положительный мезомерный эффект (**+М**). Заместители, понижающие электронную плотность в системе, электроноакцепторы (к ним относятся **ненасыщенные** системы и положительно заряженные атомы).

Степень перекрывания орбиталей в сопряженной системе увеличивается, поэтому сопряженные системы обладают повышенной термодинамической устойчивостью.

Графически смещение электронной плотности обозначается *изогнутыми* стрелками, начало которых показывает, какие р- или π-электроны смещаются, а конец – связь или атом, к которому они смещаются.



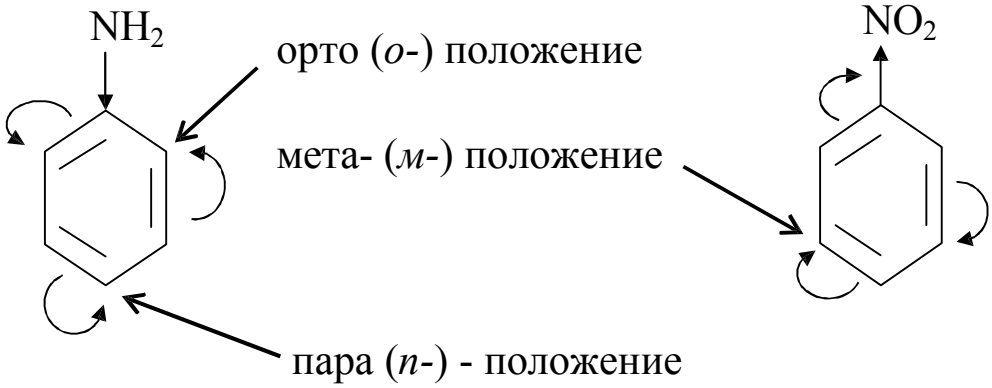
Среди *циклических* сопряженных систем наибольший интерес представляет группа соединений, отличительной чертой которых является повышенная термодинамическая устойчивость по сравнению с сопряженными открытыми системами. Эти соединения обладают и другими особыми свойствами, совокупность которых объединяют общим понятием **ароматичность.**

В 1931 году Хюккель установил правило ароматичности: ”Соединение ароматично, если оно имеет *плоский* замкнутый цикл и *сопряженную π-электронную систему*, охватывающую все атомы цикла и содержащую (4n +2) π - электронов.

Если в ароматической системе находится заместитель, то он влияет на перераспределение электронной плотности в кольце. Заместители по смещению электронной плотности в ароматической системе разделяют на два ряда.

Заместители 1 рода *облегчают электрофильное замещение* по сравнению с незамещенным бензолом в *орто-* и *пара-* положение (NH_2, -NHR, -OH, CH_3(Alk), F, Cl, Br, C_6Y_5-, - $CH = CH_2$) – это электронодоноры по отношению к бензольному кольцу.

Заместители 2 рода (NH_3^+, NR_3^+, NO_2, SO_3H, CN, CHO, COOH) – это электроноакцепторы по отношению к бензольному



кольцу, они *затрудняют реакции электрофильного замещения* по сравнению с незамещенным бензолом, входящая группа вступает в *мета-* (*м*) положение. Правила ориентации не абсолютны.

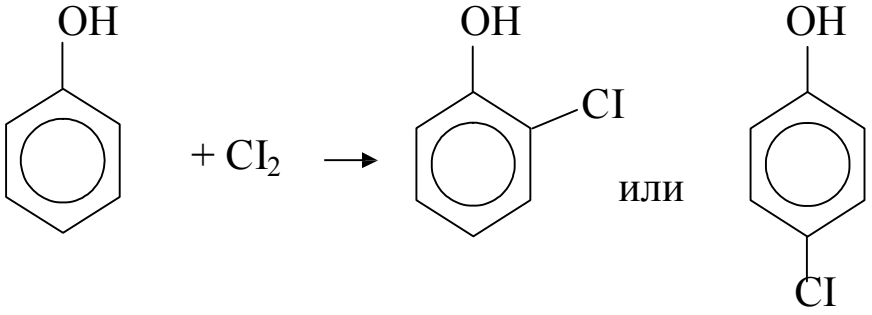
Заместители обладают индуктивным и мезомерным эффектами.

На равномерность распределения π - электронного облака в бензольном кольце оказывают существенное влияние заместители по мезомерному эффекту. В табл. 5 у приведенных заместителей преобладает мезомерный эффект над индуктивным, поэтому ориентирующее влияние заместителей перераспределение электронной плотности в бензольном кольце предсказуемо, например, NH_2 – группа увеличивает электронную плотность в орто- и пара - положение, а NO_2 – группа в мета- положение (это показано на примере аминобензола и нитробензола).

Исключение составляют галогены. Вследствие преобладания отрицательного индуктивного эффекта галогены дезактивируют кольцо и уменьшают скорость реакции по сравнению с незамещенным бензолом. Считают, что положительный мезомерный эффект, обусловленный неподеленной парой электронов у галогенов, оказывает стабилизирующее влияние на образующиеся σ-комплексы.

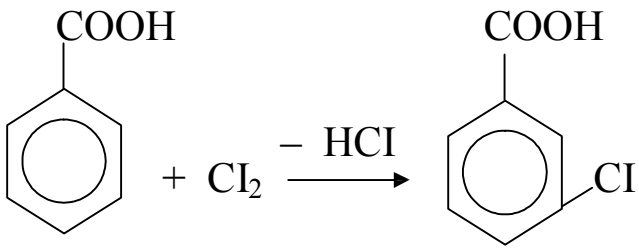
Участие неподеленной пары электронов галогена в стабилизации интермедиата возможно только при атаке электрофилом орто- и пара – положений кольца, но не мета- положений.

Примеры: при хлорировании фенола в условиях электрофильного замещения образуются орто- и пара-*х*лорфенол (ОН–группа ориентирует заместитель в орто- и пара- положения:



фенол *о*-хлорфенол *п*-хлорфенол

При хлорировании бензойной кислоты в условиях электрофильного замещения образуется один продукт: мета- хлорфенол (СООН–группа ориентирует заместитель в мета- положение):



бензойная кислота *м*-хлорбензойная кислота

Таким образом, химические свойства органических соединений обусловлены типом химической связи, природой связываемых атомов и их взаимным влиянием в молекуле. Эти факторы, в свою очередь, определяются электронным строением атомов и взаимодействием их атомных орбиталей.

Биологические способности (проявления) соединений в определяющей степени зависят от строения их молекул.

Таблица 5

Влияние заместителей в ароматическом ядре на реакционную способность и ориентацию электрофильного замещения

Заместители	Тип Эффекта	Влияние на реакционную способность	Преобладающее ориентирующее действие
Заместители I рода			
$-NH_2$, $-NHR$, $-NR_2$, $-OH$	+M >> – I	+ + +	орто– и пара–
$-O^-$	+ M, +I	+ + +	
$-NHCOCH_3$ (–NHCOR) $-OCH_3$, (–OR)	+M >– I	+ +	
$-CH_3$ и другие алкильные группы	+ I	+	
$-C_6H_5$, – CH = CH_2	+M >– I	+	
– F, – CI, – Br, – I	– I > +M	–	
Заместители II рода			
–C≡N, – CHO, – COR, –COOH, –COOR,$-SO_3H$	– I, – M	– –	мета –
$-NR_3^+$, $-CF_3$, $-CCI_3$	– I	– – –	
$-NO_2$, $-N_2^+$	– I, – M	– – —	
(+ + +)–активирует сильно, (++) –умеренно, (– – –) –дезактивирует сильно			

1.5. Окисление и восстановление органических соединений

Реакции окисления и восстановления относятся к числу наиболее важных процессов с участием органических соединений. Особенную актуальность имеют процессы окисления, характерные для живых организмов. Достаточно отметить, в частности, что при окислении органических веществ происходит высвобождение энергии, необходимой для удовлетворения энергетической потребности животного организма, эти реакции служат для превращения пищи в компоненты клетки.

Как известно, процесс ***окисления*** – это отдача электронов атомом, молекулой или ионом; в применении к органическим соединениям процесс окисления включает переход электронов от органического субстрата (субстрат - атакуемый компонент) к реагенту - окислителю.

Процесс ***восстановления*** – присоединение электронов атомом, молекулой или ионом - означает передачу электронов реагента органическому субстрату.

Существуют разные способы передачи электронов от одной молекулы к другой. В отношении органических соединений преобладающим вариантом **окисления** является *взаимодействие органического субъекта с кислородом*, приводящее, по сути, к ***увеличению доли кислорода в соединении***. В этом случае окисление можно представить как внедрение атома кислорода по связи С – Н с образованием С – ОН связи. Иной вариант окисления сводится к *дегидрированию*, что в конечном итоге также способствует увеличению доли кислорода в соединении.

Процессы окисления и восстановления способствуют превращению одних классов органических соединений в другие. Последовательность превращений коррелируется рядом увеличения ***старшинства функциональных групп*****,** определяющих основные классы соединений, а этот ряд, в свою очередь, соответствует увеличению ***степени окисленности соединений***:

[O] [O] [O]

Углеводород → спирт → оксосоединение → карбоновая к-та

Разумеется, этот ряд дает лишь самое общее, принципиальное представление о последовательности окислительно - восстановительных превращений органических соединений. Более конкретно и подробно эти процессы рассмотрены ниже.

Окисление органических соединений может осуществляться прямым методом (непосредственное окисление), или применяются способы непрямого окисления, например, хлорирование с последующим гидролизом (такие методы широко используются в промышленности).

Окислителями могут служить кислород, пероксиды, азотная кислота, галогены, пероксикислоты, оксид марганца (IV), перманганат калия, хромовая кислота.

В уравнениях окислительно-восстановительных реакций с участием органических соединений ***окислитель*** указывают поразному:

а) $\mathbf{O_2}$ – если окисление протекает под действием молекулярного кислорода;

б) **[O]** – этим символом обозначается активный (атомарный) кислород, образующийся из окислителя в процессе реакции. В

этом случае превращения самого окислителя, как правило, не конкретизируются, позволяя выделить главное содержание окислительно-восстановительной реакции.

Соответственно используются обозначения ***восстановителей***:

а) $\mathbf{H_2}$ – молекулярный водород; **[H] –** атомарный водород, образующийся из восстановителя в процессе реакции.

Окисление соединения протекает тем легче, чем сильнее его тенденция к отдаче электронов.

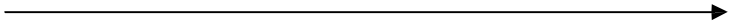
По способности к окислению органические субстраты можно расположить в следующие ряды:

I. $R-H$ < $R-OH$ < $R-NH_2$
алканы спирты амины

II. $-CH_3$ < $-\overset{|}{C}H_2$ < $-\overset{|}{\underset{|}{C}}H$ ||
первичные вторичные третичные
атомы углерода атомы углерода атомы углерода

III. $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$ < $\succ C=C\prec$
атом углерода в sp^3 – гибридизации
атом углерода в sp^2 – гибридизации

Способность к окислению увеличивается



Алканы. Из числа органических соединений, подвергающиеся окислению, насыщенные углеводороды **-** наиболее ***трудно окисляющиеся соединения.*** Даже сильные окислители при комнатной температуре на алканы не действуют. Для окисления алканов необходимы более жесткие условия, например, окисление горячей хромовой смесью. При сгорании углеводородов происходит их полное окисление с образованием *диоксида водорода и воды* и выделяется большое количество теплоты (пропан - бутановая смесь, применяемая как бытовой газ, используется как источник

тепла и энергии). При неполном окислении алканов получается набор разных кислородсодержащих соединений. Практическое значение имеет гомолитическое окисление алканов в контролируемых условиях при недостатке кислорода в газовой или жидкой фазах. Окисление алканов в ***жидкой фазе*** протекает с расщеплением углерод – углеродных связей и образованием смеси карбоновых кислот. Жидкофазный процесс используется в промышленности для получения ***уксусной кислоты из бутана***. Реакция окисления протекает по цепному радикальному механизму с помощью добавляемых в реакционную смесь пероксидов, образующих радикалы при действии температуры или фотохимического воздействия (приводится лишь схема реакции без механизма протекания реакции):

$$\underset{\text{бутан}}{CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3} + (O_2, 150\text{-}200^0C,\ 30\text{-}90\ \text{атм}) \longrightarrow \underset{\text{уксусная кислота}}{2\ CH_3COOH}$$

При окислении ***метана*** недостаточным количеством кислорода получают синтез – газ (смесь водорода и оксидов углерода), который затем используется для получения метилового спирта, формальдегида, муравьиной кислоты (способов получения этих продуктов в промышленности прямым окислением метана пока нет).

$$CH_4 + {}^1/_2\, O_2 \longrightarrow CO + 2H_2$$

$$CO + 2H_2 \longrightarrow CH_3OH\ (\text{метанол})$$

$$CH_3OH + {}^1/_2\, O_2 \longrightarrow H_2 + H - CHO\ (\text{формальдегид})$$

Непрямое окисление алканов проводится в две стадии: получение моногалогенпроизводных с последующим их гидролизом. Чаще всего проводят хлорирование или бромирование алканов, реакции протекают по радикальному механизму. Хлорирование алканов проводят в жидкой или газаобразной фазах. При высоких температурах хлорирование протекает неизбирательно для пер-

вичных, вторичных и третичных атомов углерода. Фотохимическое хлорирование при более низкой температуре протекает с большей избирательностью, легче протекают реакции замещения водорода у третичных атомом углерода. В пропане в большей степени радикальной атаке хлора подвергаются вторичные атомы углерода, чем первичные:

$$\underset{\text{пропан}}{CH_3–CH_2–CH_3} + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} \underset{\text{1-хлорпропан}}{CH_3–CH_2–CH_2Cl} + \underset{\text{2-хлорпропан}}{CH_3–CHCl–CH_3}$$

	выход	40%	60%

Бромирование пропана в мягких условиях протекает направленно, образуется практически лишь 2-бромпропан (97%).

Далее при взаимодействии галогеналканов с водным раствором щелочи (реакция нуклеофильного замещения) образуются спирты:

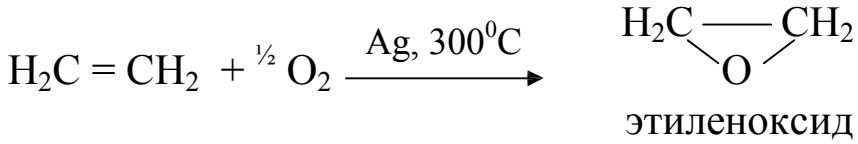
$$RBr + NaOH \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{спирт}}{ROH} + NaBr$$

Алкены легко окисляются многими окислителями. При мягком окислении разрывается π - связь, при глубоком окислении происходит разрыв связи и π, - и σ - связей, в результате образуются связи с кислородом. Возможными продуктами окисления алкенов могут быть *эпоксиды, вицинальные (у соседних атомов) диолы, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, диоксид углерода*. Продукты, образующиеся при окислении этилена кислородом воздуха, зависят от вида применяемых катализаторов.

Окисление алкенов в ***эпоксиды*** происходит под действием пероксикислот – пероксибензойной ($C_6H_5 – \underset{\underset{O}{\|}}{C} – O – OH$), пероксиуксусной кислотой, кислородом воздуха на серебряном катализаторе. Эпокиды содержат напряженный трехчленный цикл, $>C—C<$ который представляет собой почти правильный треугольник с сильно деформированными валентны-

ми углами и только с частичным перекрыванием атомных орбиталей, такой цикл легко раскрывается при атаке нуклеофильными реагентами. Электродонорные заместители при двойной связи увеличивают, а электроноакцепторные заместители замедляют реакцию эпоксидирования.

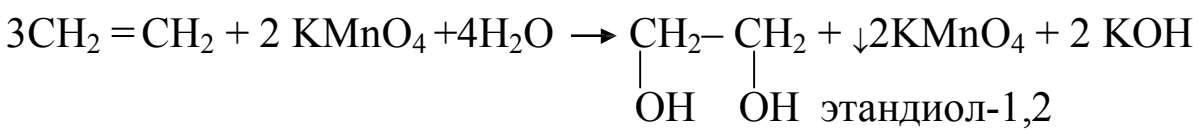
Важное промышленное значение имеют ***эпоксиды этилена и его производных,*** которые получаются при окислении ***кислородом воздуха*** на серебряном катализаторе:



этиленоксид

Эпоксиды – ценные промежуточные продукты для получения органических соединений разнообразных классов, в том числе и получения биологически активных соединений и эпоксидных полимеров.

Алкены легко окисляются раствором ***перманганата калия*** в нейтральной или слабощелочной среде, образуются ***вицинальные диолы.*** Эту реакцию используют как ***качественную реакцию*** на ненасыщенность соединения, т.е. на присутствие ***двойных*** или ***тройных*** углерод - углеродных связей, при протекании этой реакции розово-фиолетовая окраска раствора перманганата калия исчезает, выпадает коричневый осадок оксида марганца MnO_2 (IV). Реакция обесцвечивания раствора перманганата калия при добавлении ненасыщенных соединений - именная реакция, ее называют мягким окислением по Вагнеру (реакция открыта в 1898 г. русским химиком Вагнером):



этандиол-1,2

Прямое окисление ***этилена*** кислородом воздуха в присутствии солей палладия и меди приводит к получению ***альдегида*** - этаналя (уксусного альдегида):

$$\underset{\text{этен}}{H_2C = CH_2} + \tfrac{1}{2} O_2 = \underset{\text{этаналь}}{CH_3CHO}$$

Гомологи этилена в этих условиях при окислении образуют ***кетоны.***

Окисление пропилена кислором воздуха над оксидом меди (II) при 300^0C приводит к получению акролеина (пропеналь), а затем – акриловой кислоты:

$$CH_2 = CH - CH_3 \xrightarrow{O_2} \underset{\text{пропаналь}}{CH_2 = CH - CHO} \xrightarrow{O_2} \underset{\text{акриловая кислота}}{CH_2 = CH - COOH}$$

Жесткое окисление алкенов с разрывом двойной связи происходит при действии на них сильных окислителей (перманганат калия, бихромат калия в кислой среде, оксид хрома(VI), азотная кислота) при нагревании. При жестком окислении вместо альдегидов образуются карбоновые кислоты, концевая метиленовая группа = CH_2 окисляется до CO_2, третичные атомы углерода при двойной связи окисляются в карбонильную группу C=O:

$$CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} = CH - CH_3 \xrightarrow{K_2Cr_2O_7,\ H_2SO_4} \underset{\text{ацетон}}{CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} = O} + \underset{\text{уксусная кислота}}{HOOC - CH_3}$$

$$\underset{\text{3 - метилоктен}}{CH_3CH(CH_2)_3\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}HCH = CH_2} \xrightarrow{KMnO_4,\ H_3O^+} \underset{\text{2 - метилгептановая кислота}}{CH_3CH(CH_2)_3\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}HCOOH} + CO_2$$

Алкины легко окисляются различными окислителями - перманганатом калия в кислой или щелочной среде, бихроматом калия в кислой среде, озоном. При окислении тройная связь расщепляется,

продуктами окисления являются карбоновые кислоты, а атом углерода с концевой тройной связью окисляется до CO_2:

$$CH_3CH_2CH_2C \equiv CH \xrightarrow{KMnO_4,\ HO^-,\ 25^0C} CH_3CH_2CH_2COOH + CO_2$$

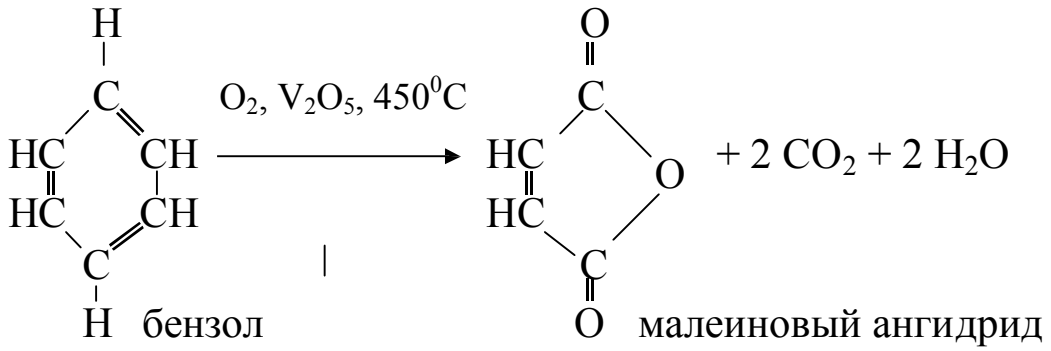
пентин — масляная кислота

$$CH_3CH_2C \equiv CCH_2CH_3 \xrightarrow{KMnO_4,\ HO^-,\ 25^0C} 2\ CH_3CH_2CH_2COOH$$

гексин -3 — масляная кислота

При окислении алкинов раствор ***перманганата калия*** обесцвечивается, поэтому реакция окисления алкинов перманганатом калия является ***качественной реакцией на ненасыщенность.***

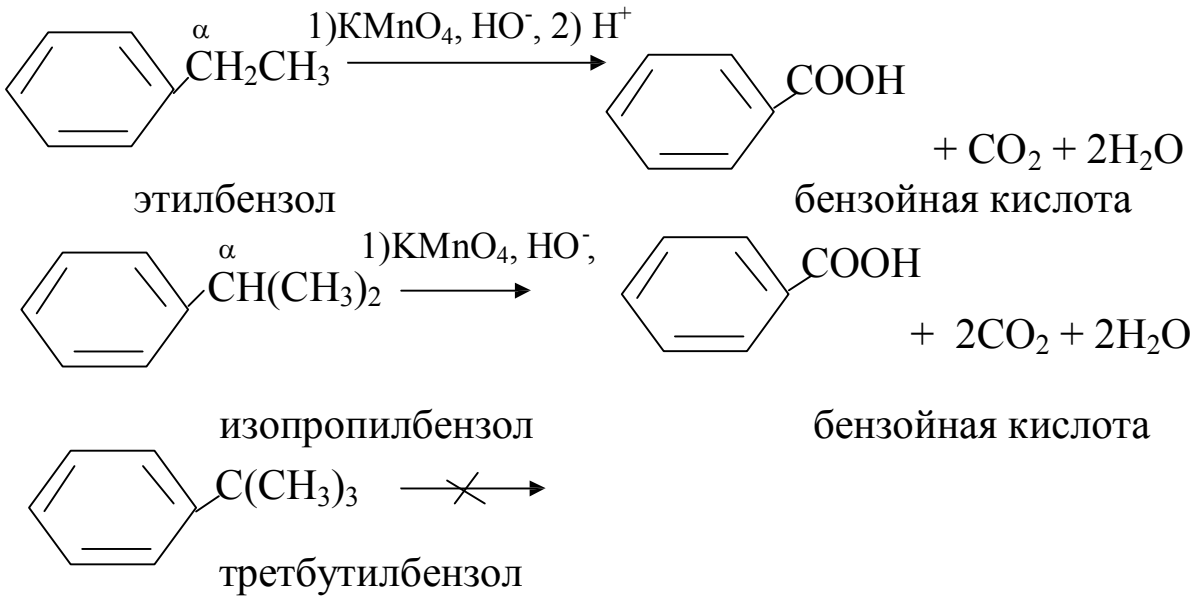
Бензол по отношению к действию окислителей проявляет сходство с алканами. Отличительной чертой бензольного кольца, представляющего замкнутую сопряженную систему – чередование двойных и одинарных связей, является устойчивость к реакциям, которые приводят к потере ароматичности, реакциям окисления и присоединения. В обычных условиях на бензол не действуют такие сильные окислители, как азотная кислота, хромовая смесь, перманганат калия. В жестких условиях в присутствии оксида ванадия (V) бензол окисляется в малеиновый ангидрид (малеиновый ангидрид используется для получения полиэфирных смол).



бензол — малеиновый ангидрид

Алкилбензолы, у которых с бензольным кольцом связана *первичная или вторичная* алкильные группы, окисляются щелоч-

ным раствором перманганата калия в соответствующие бензойные кислоты. В *боковом радикале*, независимо от длины цепи этого радикала, окислению всегда подвергается α-углеродный атом.



Третичные алкильные группы практически не окисляются в этих условиях.

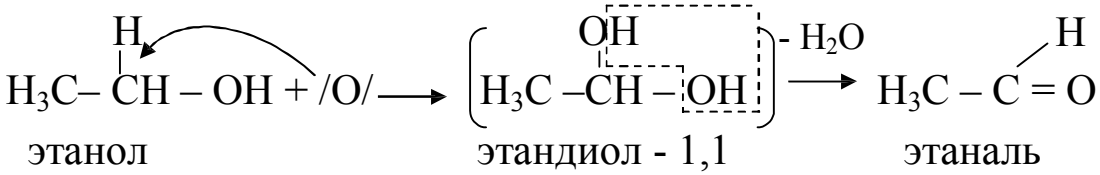
Бензол и его гомологи при поджигании горят в атмосфере кислорода воздуха коптящим пламенем:

$2\ C_6H_6 + 15\ O_2 = 12\ CO_2 + 6\ H_2O$

Первичные и **вторичные спирты** по сравнению с углеводородами окисляются в более мягких условиях. В качестве окислителей спиртов можно использовать ($K_2Cr_2O_7+H_2SO_4$) - хромовую смесь, ($KMnO_4+H_2SO_4$) - перманганат калия в кислой среде, кислород воздуха в присутствии катализаторов (меди, платины).

Первичные спирты с умеренным выходом (70%) окисляются при кипячении хромовой кислотой в альдегиды. Действие окислителя направляется на тот углеродный атом, который связан с гидроксильной группой: сказывается присутствие атома кислорода в спирте. Именно, влиянием атома кислорода можно объяснить тот факт, что окисление спиртов направляется прежде всего в то место молекулы, где окисление уже начато, т.е. окисляются водородные

атомы, соединенные с тем атомом углерода, при котором находится гидроксильная группа (ОН), (связь между кислородом и водородом (ОН), а также между кислородным и углеродными атомами (С–ОН) в спирте поляризована, электронная плотность между атомами водорода и углерода, соединенного с ОН- группой, сильно понижена, и это место благоприятно для атаки кислорода).



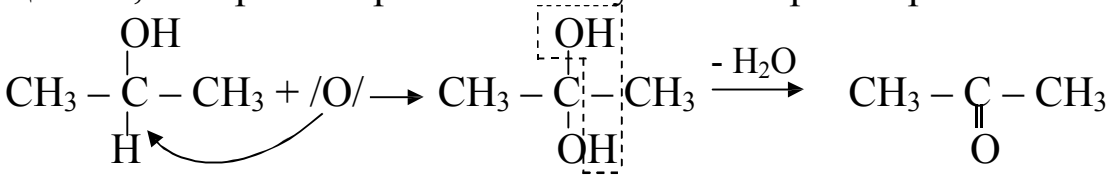
этанол этандиол - 1,1 этаналь

В приведенной схеме окисления этанола, в квадратных скобках указано вещество, которое может образоваться при протекании реакции, затем оно превращается в более устойчивое вещество – альдегид, отщепляя при этом молекулу воды.

Для предотвращения окисления альдегидов в кислоты альдегиды быстро выводят из реакционной смеси.

этиловый спирт уксусный альдегид уксусная кислота

Вторичные спирты окисляются легче, чем первичные, образуются ***кетоны*** с хорошим выходом. Кетоны – соединения, изомерные альдегидам. Окисление вторичных спиртов происходит аналогично первичных спиртов. Так окисление вторичного пропилового спирта приводит к образованию простейшего кетона – ацетона, который широко используется как растворитель.



пропанол-2 пропандиол-2,2 пропанон (ацетон)

В результате окисления спиртов количество атомов кислорода в молекуле альдегида или кетона остается таким же, как и в мо-

лекуле исходного спирта. Реакция окисления по существу состоит в отщеплении от молекулы спирта двух атомов водорода и окислении их до воды.

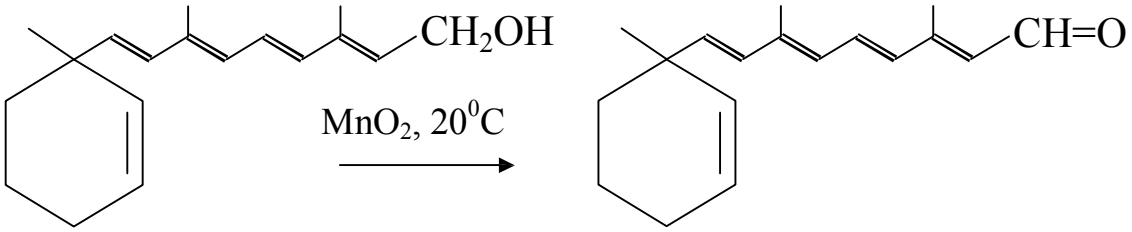
Первичные и вторичные спирты превращаются в соответствующие альдегиды и кетоны при пропускании паров спирта над катализатором (в качестве катализаторов используются соединения меди, серебра, хрома или цинка). На этой реакции основан один из *промышленных способов получения* ***ацетона****:*

$$\underset{\text{пропанол - 2}}{(CH_3)_2CHOH} \xrightarrow{ZnO,\ 380^0C} \underset{\text{ацетон, 90\%}}{(CH_3)_2C=O} + H_2$$

Несмотря на то, что в молекуле альдегида абсолютное число атомов кислорода в сравнении с исходным спиртом не увеличивается, альдегиды являются более глубоко окисленными соединениями, чем соответствующие им спирты, так как процентное содержание кислорода в молекуле альдегида больше, чем в спирте.

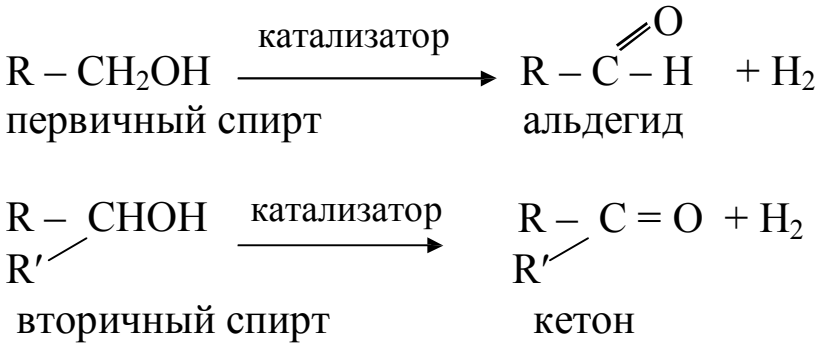
Третичные спирты устойчивы к окислению в нейтральной и щелочной среде, используя это свойство, их можно отличить от первичных и вторичных спиртов по реакции с разбавленным щелочным раствором перманганата калия. Окисление третичных спиртов идет труднее и сложнее и сопровождается разрывом
C – C –связи.

Мягким окислителем, позволяющим окислить *первичную* спиртовую группу в присутствии кратных связей, является специально приготовленный диоксид марганца, с его помощью можно полиненасыщенный спирт ретинол окислить в ретиналь.



ретинол ретиналь

Дегидрирование спиртов – особый случай их окисления. Дегидрирование спиртов служит *промышленным способом получения альдегидов и кетонов*. Процессы протекают при высоких температурах (330-350^{0}C), в качестве катализатора используют металлическую медь или смесь оксидов меди и хрома.



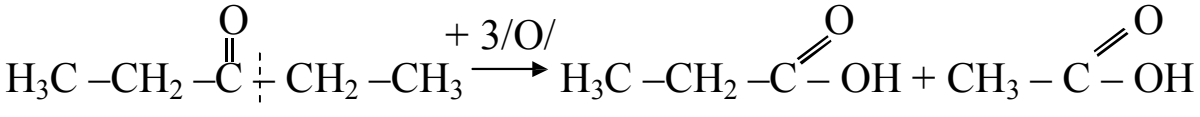
Альдегиды – один из наиболее легко окисляющихся классов органических соединений. Их превращения в карбоновые кислоты осуществляются под действием большинства окислителей, в том числе кислорода воздуха. Образующиеся кислоты содержат в молекуле такое же число углеродных атомов, что и исходные альдегиды. ***Альдегиды – сильные восстановители***. Даже такие слабые окислители, как гидроксид диамминсеребра - реактив Толленса $[Ag(NH_3)_2]OH$ или щелочной раствор тартратного комплекса меди (II) (реактив Фелинга), легко восстанавливаются альдегидами и часто используются как ***качественные реакции для обнаружения альдегидной группы:***

$$\underset{\text{альдегид}}{RCHO} + 2\,Cu(OH)_2 \longrightarrow \downarrow Cu_2O + \underset{\text{кислота}}{RCOOH} + 2H_2O$$

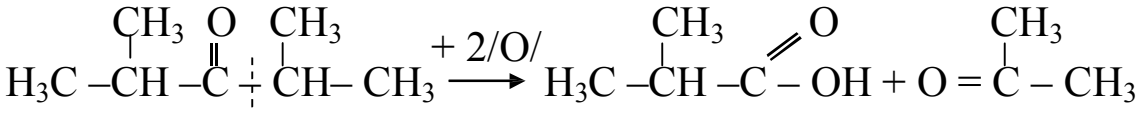
$$RCHO + 2[Ag(NH_3)_2]OH \longrightarrow \downarrow 2Ag + RCOOH + 4NH_3 + 2H_2O$$

Кетоны довольно устойчивы к окислению. Кетоны не окисляются кислородом воздуха, слабыми окислителями и окисление

кетонов отлично от окисления альдегидов. **Окисление кетонов,** вследствие их *низкой* реакционной способности по сравнению с альдегидами, протекает в жестких условиях. При окислении молекула кетона расщепляется: при этом происходит ***разрыв углеводородной цепи*** в положениях, соседних с карбонильной группой, и образуется ***смесь карбоновых кислот*** (могут образовываться кислоты и кетоны с меньшим числом углеродных атомов, чем исходный).

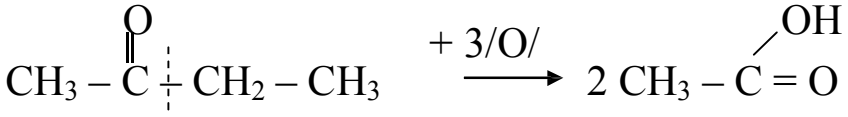


пентанон - 2 пропановая кислота уксусная кислота

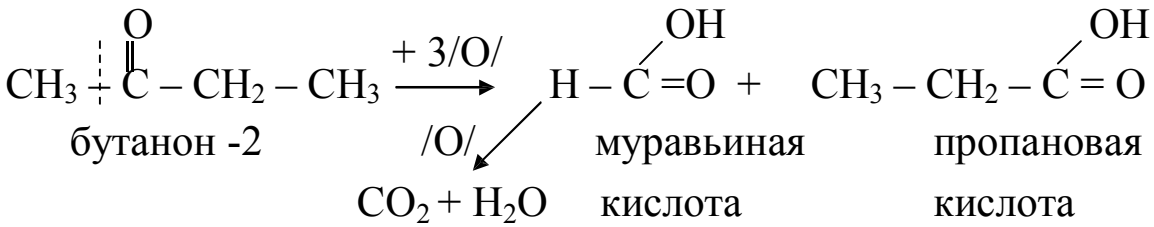


2,4-диметилпентанон -3 2-метилпропановая кислота пропанон (ацетон)

Полученные продукты окисления кетонов позволяют делать вывод о месте разрыва углеродной цепи. Например, если при окислении бутанона-2 образуется 2 моль уксусной кислоты – разрыв углеродной цепи происходит после углерода кетонной группы, если образуется пропановая кислота и муравьиная, которая в условиях опыта окисляется до CO_2 и H_2O, то разрыв цепи произошел перед углеродом кетонной группы.

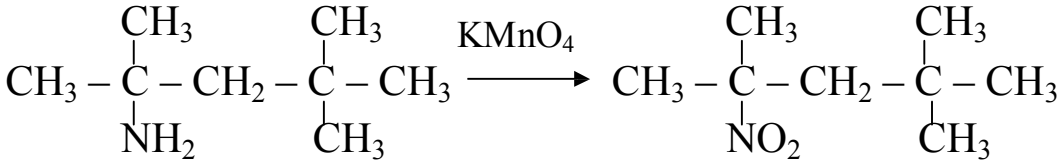


бутанон -2 уксусная кислота



бутанон -2 муравьиная кислота пропановая кислота

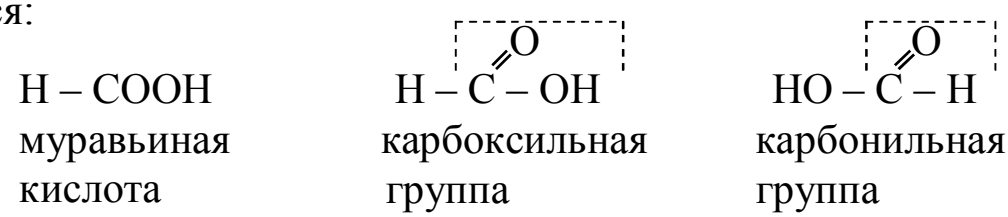
Амины окисляются достаточно легко, конечными продуктами при окислении первичных аминов RNH_2 являются нитросоединения RNO_2. Алифатические и ароматические амины могут быть окислены пероксикислотами или перманганатом калия. Легко окисляются первичные амины с третичными алкильными радикалами.



2,4,4-триметилпентанамин-2 2,2,4-триметил-4-нитропентан

Для выделения образующихся *промежуточных* продуктов окисления аминов – производных гидроксиламина RNHOH и нитрозосоединений RN=O – используют специальные приемы.

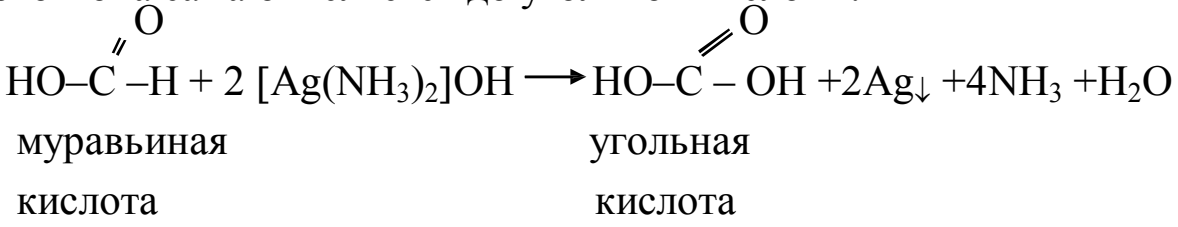
Карбоновые кислоты – предельный продукт протекания окислительного процесса, поэтому дальнейшему окислению может подвергаться лишь муравьиная кислота вследствие особенностей строения и кислоты с третичным атомом углерода в α- положении. ***Муравьиная кислота***, из-за отсутствия углеводородного радикала в своем составе, содержит как карбоксильную, так и концевую карбонильную (альдегидную) группу, по которой легко окисляется:



муравьиная кислота — карбоксильная группа — карбонильная группа

Из формул видно, что молекулу муравьиной кислоты можно рассматривать как сочетание карбоксильной (кислотной) группы с атомом водорода или альдегидной группы с гидроксилом, поэтому муравьиная кислота наряду с типичными кислотными свойствами

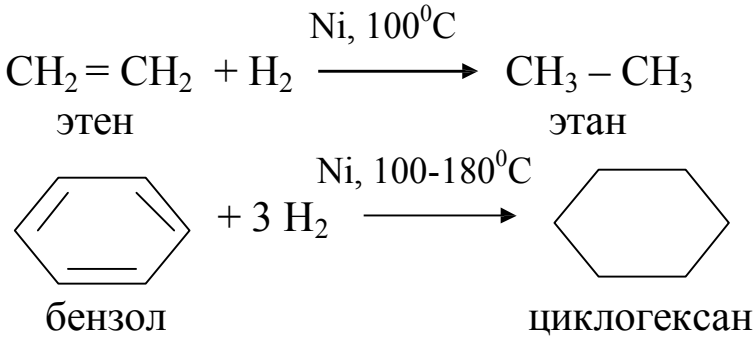
проявляет некоторые свойства альдегидов. Так, муравьиная кислота подобно альдегидам дает реакцию серебряного зеркала, при этом она сама окисляется до угольной кислоты.



Восстановление – процесс, обратный окислению. Для восстановления органических соединений чаще всего применяют ***водород*** в присутствии гетерогенных катализаторов, гидриды металлов и просто активные металлы (Na, Zn).

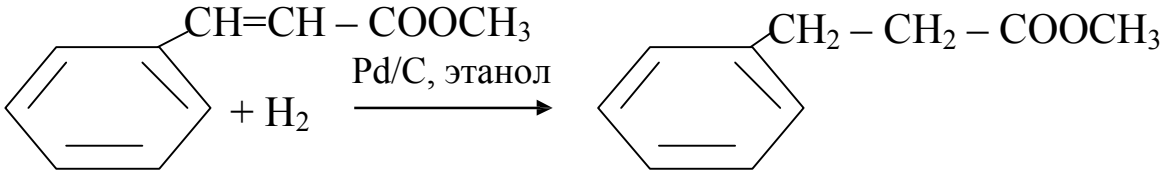
Наиболее общий способ восстановления ненасыщенных углерод – углеродных связей – ***каталитическое гидрирование*** (в этом случае понятия восстановление и гидрирование идентичны).

Алкены, алкины и ароматические углеводороды и их производные присоединяют водород в присутствии тонкоизмельченных металлов (никеля, платины, палладия) или оксидов металлов. Ненасыщенные углеводороды гидрируются водородом (над катализаторами) с почти количественным выходом. При этом тройные связи гидрируются легче, чем двойные связи.



Молекула ненасыщенного соединения может содержать несколько функциональных групп, способных к восстановлению.

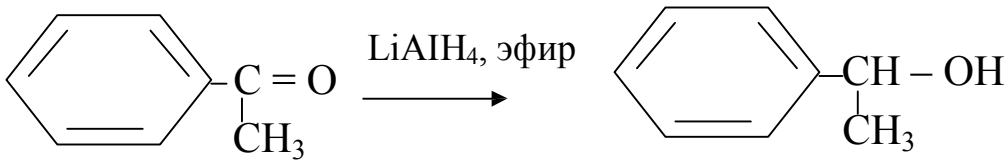
Опытным путем найдены условия, при которых может селективно восстанавливаться только двойная связь:



метиловый эфир коричной кислоты

метиловый эфир 3-фенилпропановой кислоты

Восстановление карбонильных соединений – альдегидов, кетонов, сложных эфиров – приводит к соответствующим спиртам. Препаративное восстановление карбонильных соединений чаще всего проводится с помощью гидридов металлов: LiH, $LiAlH_4$, NaH, KBH_4. Реакция протекает как нуклеофильное присоединение по карбонильной группе:



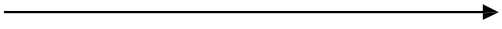
ацетофенон 1-фенилэтанол

Гидрирование является экзотермической реакцией. По значению теплот гидрирования можно судить об относительной устойчивости ненасыщенных соединений:

На основании полученных данных было установлено, что чем более замещенным является алкен, тем более он стабилен, и, следовательно, легче гидрируется.

$(CH_3)_2C=C(CH_3)_2$ > $(CH_3)_2C=CHCH_3$ > транс- $CH_3CH=CHCH_3$ > > цис- $CH_3CH=CHCH_3$ > $CH_3CH=CH_2$ > $CH_2=CH_2$

термодинамическая стабильность уменьшается



Контроль знаний по темам «Теоретические основы органической химии»

1. К какому классу относится соединение, содержащее следующий набор функциональных групп: гидроксильная и карбонильная; аминогруппа и гидроксильная; карбонильная и сульфогруппа; сульфогруппа и карбоксильная. Приведите примеры соединений и назовите их.

2. В чем особенность названия ароматических структур по сравнению с обычными карбоциклическими? Напишите формулы следующих соединений: а) циклогексанол и гидроксибензол; б) циклогексансульфокислота и сульфобензол; в) карбоксибензол и циклогексанкарбоновая кислота. Какое соединение относится к ароматическим спиртам: орто-дигидроксибензол или фенилметанол? Почему?

3. Дать определение функциональной группы, примеры. Как учитывается старшинство функциональной группы при составлении названия соединения (правила ИЮПАК). Назвать соединения:
HO–CH_2 – CHO; HO–CH_2–CH_2–CH_2– COOH; HO– CH_2 – CH_2 – Cl.

4. Какие вещества называются изомерами? Напишите структурные формулы изомерных углеводородов состава C_6H_{14}; укажите изомеры, содержащие третичные атомы углерода. Назовите эти углеводороды по систематической номенклатуре ИЮПАК.

5. Какие вещества называются изомерами? Приведите формулы всех изомеров декана, не имеющих четвертичных углеродных

атомов, но содержащих в самой длинной цепи пять атомов углерода. Назовите их по систематической номенклатуре ИЮПАК.

6. Какие соединения химически более активны: алканы или алкены? Почему? Написать реакции хлорирования этана и этилена, указать условия и механизмы протекания реакции, назвать продукты.

7. Что такое сопряженные системы связей? Имеются ли они у следующих угдеводородов: а) пентадиена-1,4; б) винилбензола;
в) аллилбензола; в) 2-метилпентадиена-2,4?

8. Ковалентная связь, типы ковалентной связи. Строение σ - и π-связи. На примере пропана с помощью атомных орбиталей показать природу σ - связи в этом соединении. Все ли σ - связи в пропане равноценны?

9. Ароматичность, определение (правило Хюккеля). Особенность химических свойств ароматических соединений. Привести примеры.

10. Изобразить смещение электронной плотности в кольце бензойной кислоты и толуола, учитывая ориентирующую природу заместителей. Написать реакции нитрования указанных соединений (в условиях избытка азотной кислоты). Назвать полученные соединения.

11. Изобразить смещение электронной плотности в молекулах нитробензола и анилина, учитывая ориентирующую природу заместителей. Написать реакцию бромирования указанных соединений (в условиях избытка бромной воды). Назвать иолученные соединения.

12. Пояснить суть (на примерах) правила Зайцева, правила Марковникова. Получить бутанол–2 из 2–бром-2 метилбутана, привести схемы реакций по стадиям.

13. В условиях электрофильного замещения провести реакцию алкилирования (реакция Фриделя-Крафтса) на примере взаимодействия хлорэтана с нитробензолом и толуолом. Привести схему реакции, механизм, назвать продукты реакции.

14. Какие системы называются сопряженными? π,π- сопряжение, ρ,π- сопряжение. Какой электронный эффект имеет в своей основе сопряжение связей? Охарактеризовать сопряхение связей в молекулах бутадиена и анилина и написать реакции бромирования этих соединений; назвать продукты реакций.

15. Принципиальная основа систематической номенклатуры ИЮПАК. В каком порядке указываются составные части названия? В каких случаях нужно учитывать старшинство групп? Назвать по систематической номенклатуре: $CCI_3 – COOH$,
$CH_3– CONH_2$, $CH_3 – CH_2 –NH_2$, $HO – CH_2 – CH_2 – COOH$.

16. Указать тип гибридизации орбиталей углеродных атомов в бензоле. Объяснить природу σ- и π-связи в бензоле. Какая система называется сопряженной? В чем особенности сопряженной системы? В каких условиях можно провести галогенирование бензола? Написать соответствующие уравнения реакций и назвать продукты.

17. Написать структурные формулы углеводородов:

2-метил-5-этил-гептин-3, бутадиен-1,2; 2,4-диметилпентадиен-2,3; гексен-5-ин-1; диметилацетилен, метилэтилацетилен, этилэтилен, диметилэтилен (2 изомера).

18. Написать формулы строения промежуточных и конечного продукта в схемах: CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2OH + H_2SO_4 (-H_2O) $\rightarrow$ **A**; **A** + $Br_2 \rightarrow$ **B**; **B** + КОН изб. (спиртовый р-р) $\rightarrow$**C**; **C** + Na $\rightarrow$ **D.**

19. Назвать конечный продукт реакции следующих превращений: сначала 2- метилбутен подвергли гидратации, потом дегидратации (правило Зайцева), написать схемы реакции.

20. Написать схемы реакций и формулы строения промежуточных и конечного продукта (A, B, C) в следующей схеме:
CH_3 –CH_2 –CH = CH_2 + HBr $\rightarrow$ **A** ; **A** + КОН (спирт. р-р) $\rightarrow$ **B;** **B** + $H_2O \rightarrow$ **C**.

21. Указать, к какому классу относятся соединения и назвать их по систематической номенклатуре: CCl_3 – COOH, CH_3 – $CONH_2$, CH_3-NH_2, CH ≡ C – CH_2 – CH_3,
CH_2 = C (CH_3) – CH_2 – CH(CH_3) – CH_3, CH_3- CH_2-CH(OH)-CH_3.

22. Какие предельные углеводороды образуются при нагревании солей соответствующих кислот со щелочами:CH_3-CH_2-CH_2COONa, CH_3- CH_2- C(CH_3)$_2$-COONa? Назвать полученные соединения по рациональной и систематической номенклатуре ИЮПАК.

23. Написать структурные формулы и назвать по систематической номенклатуре изомеры гептана с пятью атомами углерода в основной цепи, содержащей четвертичный атом углерода.

24. Какие соединения называются монофункциональными, полифункциональными, гетерофункциональными? Привести примеры, дать исчерпывающий ответ.

25. Написать уравнение реакции дегидратации следующих спиртов, учитывая правило Зайцева, и назвать полученные олефины: CH_3-$CH(CH_3)$-CH_2-OH; CH_3-$CH(CH_3)$-CH(OH)-CH_2-CH_3.

26. Какая связь называется ковалентной? Полярность и поляризуемость ковалентной связи. Индуктивный эффект, его виды. Примеры.

27. Мезомерный эффект, понятие. Типы мезомерного эффекта. Графическое изображение. Изобразить смещение электронной плотности в кольце бензальдегида и этилбензола, учитывая ориентирующую природу заместителей.

28. Реакция обесцвечивания раствора $KMnO_4$ – качественная реакция на обнаружение алкенов. На примере бутена-1 написать уравнение реакции и назвать продукт, который образуется в этих условиях. К какому классу соединений относится этот продукт реакции?

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

Лабораторная работа №1
Тема**: Спирты**. **Фенолы**

Опыт 1. Взаимодействие спиртов со щелочными металлами

Реактивы: этиловый спирт; металлический Na; 1%–ный спиртовый раствор фенолфталеина.

Ход работы: в пробирку помещают 0,5 – 1 мл этанола и кусочек металлического натрия, предварительно высушенного между листочками фильтровальной бумаги от того растворителя, под слоем которого он хранится. Протекает реакция, выделяется газ, на дне пробирки выпадает беловатый осадок. Газ собирают, закрыв отверстие пробирки пальцем. При поджигании водород воспламеняется с характерным хлопком.

Схема реакции: $2\ C_2H_5{-}OH + 2\ Na \rightarrow 2\ C_2H_5 - ONa + H_2^{\uparrow}$

этанол — этилат натрия

По окончании реакции в пробирку добавляют воду и 1–2 капли фенолфталеина, раствор окрашивается в малиновый цвет, указывая на присутствие щелочи, которая образовалась в результате гидролиза этилата натрия:

$C_2H_5 - ONa + HOH \rightarrow C_2H_5{-}OH + NaOH$

этилат натрия — этанол

Опыт 2. Окисление этилового спирта хромовой смесью

Реактивы: этиловый спирт, хромовая смесь (дихромат калия + конц. H_2SO_4).

Ход работы: в пробирку помещают 0,5 мл этанола и добавляют 1–2 капли хромовой смеси. Смесь тщательно, но аккуратно встряхивают, цвет раствор становится зеленым (цвет солей трехвалентного хрома), смесь разогревается, ощущается запах лежалых фруктов, характерный для уксусного альдегида (этаналя).

Схема реакции:

$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow H_2Cr_2O_7 + K_2SO_4$$

$$H_2Cr_2O_7 \rightarrow 2\,CrO_3 + H_2O$$

$$2\,CrO_3 \rightarrow Cr_2O_3 + 3\,/O/$$

$$\underset{\text{этанол}}{CH_3 - CH_2 - OH} + /O/ \rightarrow \left| \underset{\text{этандиол – 1,1}}{CH_3 - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}} - OH} \right| \xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{этаналь}}{CH_3 - C(=O)H}$$

Опыт 3. Окисление этилового спирта перманганатом калия в кислой среде

Реактивы: этиловый спирт; 2н раствор H_2SO_4; 0,05 н раствор $KMnO_4$.

Ход работы: в пробирку помещают 0,5 мл этанола и добавляют 0,5 мл перманганата калия, смесь подкисляют несколькими каплями серной кислоты. Смесь нагревают, розово – фиолетовый цвет раствора исчезает, появляется бурый осадок (MnO_2) и ощущается характерный запах (как и в предыдущем опыте) уксусного альдегида.

Схема реакции:

Перманганат калия распадается: $2KMnO_4 \rightarrow K_2O + 2MnO_2 + 3/O/$, происходит окисление этанола до уксусного альдегида (этаналя):

$$\underset{\text{этанол}}{CH_3 - CH_2 - OH} + /O/ \rightarrow \left| \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}} - OH \right| \xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{этаналь}}{CH_3 - C(=O)H}$$

Опыт 4. Качественная реакция на многоатомные спирты

Многоатомные спирты с гидроксидами некоторых тяжелых металлов в щелочной среде образуют внутрикомплексные (хелатные) соединения, имеющие характерные окрашивания. В частности с гидроксидом меди(II) возникает интенсивно синее окрашивание.

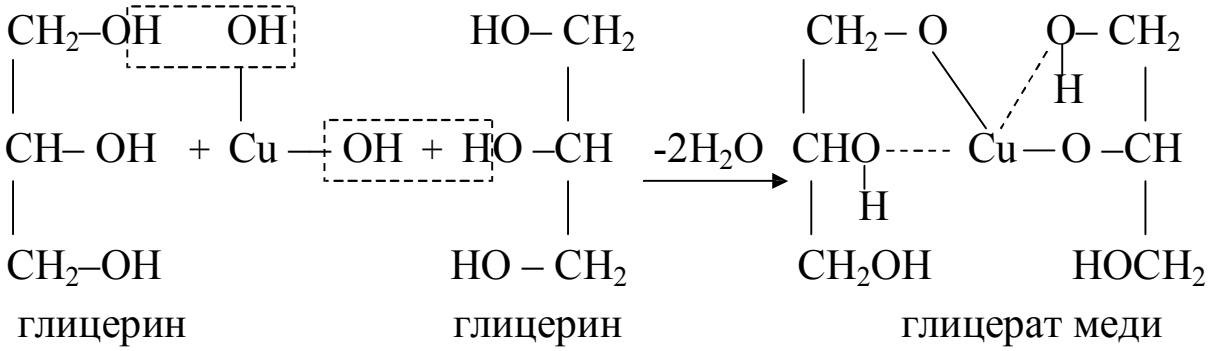
Реактивы: глицерин, 10%-ный раствор NaOH, 2%-ный раствор $CuSO_4$.

Ход работы: в пробирку помещают 2 мл щелочи (NaOH) и добавляют 2 – 3 капли сульфата меди ($CuSO_4$). Образуется осадок голубого цвета – $Cu(OH)_2$.

$$CuSO_4 + 2\ NaOH = {\downarrow}Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$$

К осадку добавить 2 – 3 капли глицерина, осадок растворяется, образуется раствор ярко–синего цвета, это указывает на образование глицерата меди. Образование глицерата меди происходит при участии двух моль глицерина и одного моля гидроксида меди (II).

Схема реакции:



Опыт 5. Образование и разложение фенолята натрия

Реактивы: фенол кристаллический, 5%-ный раствор NaOH, 2н раствор H_2SO_4

Ход работы: в пробирку помещают несколько кристалликов фенола и добавляют 1–2 мл воды, а затем по каплям раствор щелочи до полного растворения. Образуется хорошо растворимый в воде фенолят натрия C_6H_5ONa. При подкислении раствора серной кислотой фенолят натрия разлагается, образуется фенол и из-за ограниченной растворимости фенола в воде раствор становится мутным.

$$C_6H_5OH + NaOH \rightarrow C_6H_5ONa + H_2O$$

фенол фенолят натрия

$$2\ C_6H_5ONa + H_2SO_4 \rightarrow 2\ C_6H_5OH + Na_2SO_4$$

Опыт 6. Качественная реакция на фенолы - взаимодействие с хлоридом железа (III)

Реактивы: 1%-ный раствор фенола, 1%-ный раствор хлорного железа.

Ход работы: в пробирку налить 1 – 2 мл раствора фенола, добавить 3 – 5 капель хлорида железа (III), смесь встряхнуть – раствор окрашивается в интенсивно фиолетовый цвет в результате образования комплексных ионов фенолята железа (III):

$$3\ C_6H_5OH + FeCl_3 \rightarrow (C_6H_5O)_3Fe + 3\ HCl$$

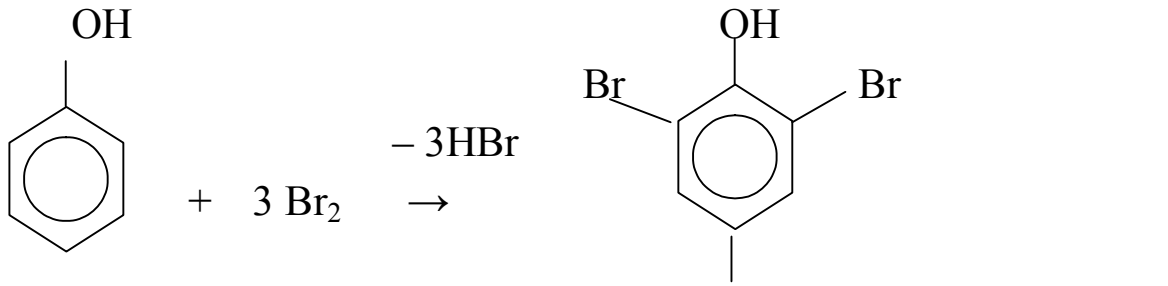
фенол фенолят железа (III)

Опыт 7. Действие бромной воды на фенол

(опыт под тягой!)

Реактивы: 1%-ный раствор фенола, насыщенная бромная вода (раствор Br_2).

Ход работы: в пробирку налить 1–2 мл фенола, по каплям добавить бромную воду до появления белого осадка –2,4,6-трибромфенола. Схема реакции:



фенол 2,4,6-трибромфенол

Контроль усвоения темы «Спирты. Фенолы»

1. Какие спирты получаются при гидролизе 2-хлорбутана, при гидратации 2-метилпропена-1?
2. Назвать спирты, образующиеся при нагревании в водном растворе гидроксида натрия следующих веществ:
вторичный бромистый пропил, 2–метил–2–иодпропан;
2,4– диметил – 3 – бромпентан.
3. Написать структурную формулу глицерина, указать α– и β– углеродные атомы. Привести способы его получения.
4. Написать уравнение реакций взаимодействия следующих спиртов с металлическим натрием, пятибромистым фосфором и треххлористым фосфором: пропанол –2; 2– метилпропанол– 1. Назвать полученные соединения.
5. Написать уравнение реакции этерификации уксусной кислоты следующими спиртами: 2– метилбутанол –1 , пентанол– 2.
6. Назвать соединения по систематической номенклатуре:
$CH_3 – O – CH_2 – CH_2 – CH_3$, $CH_3 –O – CH_2 – CH_2 – O – CH_3$.
7. Какие спирты называются многоатомными? Указать реактив, используемый в качественной реакции на многоатомные спирты, написать уравнение реакции глицерина с этим реактивом.
8. Из 1– бромбутана получить бутанол– 2.
9. Написать схемы реакций получения хлорэтана из этилового спирта.
10. Назвать $CH_3–O–CH_2–CH_2–CH_3$ по систематической номенклатуре.
11. Написать уравнение реакции 2–метил–3–хлорпентана с водным и спиртовым раствором гидроксида калия. Назвать полученные соединения.
12. Окислить пропанол –1 и пропанол –2, назвать продукты окисления. Какие соединения образуются при взаимодействии этих спиртов с аммиаком?

13. Написать структурную формулу продукта дегидратации глицерина, назвать его по систематической номенклатуре.

14. Написать структурную формулу глицерина, указать α – и β – углеродные атомы, окислить их, назвать полученные продукты.

15. Написать уравнение реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:

пропанол –1 $\rightarrow$ X $\rightarrow$ пропанол – 2.

16. Какой продукт образуется при дегидрировании метилового спирта?

17. Написать схему реакции взаимодействия этиленгликоля с гидроксидом меди, назвать образовавшийся продукт реакции.

18. Какие спирты образуются при нагревании в водном растворе гидроксида натрия следующих веществ: вторичного бромистого пропила, первичного хлористого бутила.

19. Какая реакция называется реакцией этерификации? Написать уравнение реакции этерификации уксусной кислоты с изопропиловым спиртом.

20. Написать структурную формулу метилпропилового эфира и назвать его по систематической номенклатуре.

21. Написать схему реакции образования 2 – хлорпропана из соответствующего непредельного соединения.

22. Написать структурные формулы спиртов: 2 – метилпентанола –2, бутанола–2, бутанола –1. Как заменить гидроксогруппу в указанных спиртах на аминогруппу? Ответы подтвердить схемами реакций.

23. Какие исходные вещества необходимы для получения алкоголята (метилат натрия), гликолята меди (на основе 2,3– пропандиола) и глицерата меди?

24. Написать схему реакции получения β – глицерофосфата (исходные глицерин и ортофосфорная кислота).

25. Привести структурные формулы резорцина и пирокатехина, назвать эти соединения по систематической номенклатуре.

26. Назвать соединение: $C_2H_5 – O – C_2H_5$ по систематической номенклатуре.

27. Привести примеры первичного, вторичного и третичного спиртов и объяснить, чем они отличаются друг от друга.

28. С помощью какой реакции можно отличить многоатомный спирт от любого одноатомного? Привести схему реакции.

29. Какая реакция является качественной для обнаружения фенола? Привести схему реакции, назвать продукт.

30. Получить нитроглицерин, указать исходные вещества, привести схему реакции.

31. Написать уравнение реакции этерификации уксусной кислоты и пентанола–2, к какому классу соединений относится образовавшийся продукт реакции?

32. Написать уравнение реакции взаимодействия пропанола-2 с металлическим натрием, пятихлористым фосфором, аммиаком, назвать продукты реакции.

33. Составить уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:

$$CaC_2 \rightarrow C_2H_2 \rightarrow C_2H_4 \rightarrow C_2H_5OH \rightarrow CH_3CHO.$$

34. Провести окисление α - углеродного атома в глицерине, назвать продукты окисления по систематической номенклатуре.

35. Написать схему реакции взаимодействия пропанола с металлическим натрием и пятихлористым и треххлористым фосфором, назвать продукты реакции.

36. Какой продукт образуется при взаимодействии этилата натрия и бромэтана?

37. Назвать спирт, образующийся при нагревании водного раствора гидроксида калия и вторичного хлористого бутила.

38. Написать структурные формулы спиртов: 2–метилбутанола–2, 3– метилентандиола –2,4.
39. Написать схему реакции получения хлористого этила из этилового спирта.
40. Написать гомологический ряд предельных одноатомных спиртов, назвать их, и указать с какого представителя начинается изомерия.
41. Написать уравнение реакции этерификации уксусной кислоты и 2,2 – диметилпропанола.

Лабораторная работа №2
Тема**: Карбонильные соединения**

Опыт 1. ***Получение уксусного альдегида (ацетальдегида*** *Реактивы*: этиловый спирт, хромовая смесь (дихромат калия + конц. H_2SO_4).

Ход работы: в пробирку помещают 0,5 мл этанола и добавляют 1–2 капли хромовой смеси. Смесь тщательно, но аккуратно встряхивают, цвет раствор становится зеленым (цвет солей трехвалентного хрома), смесь разогревается, ощущается запах лежалых фруктов, характерный для уксусного альдегида (этаналя).

Схема реакции:

$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow H_2Cr_2O_7 + K_2SO_4$$

$$H_2Cr_2O_7 \rightarrow 2\,CrO_3 + H_2O$$

$$2\,CrO_3 \rightarrow Cr_2O_3 + 3\,/O/$$

$$\underset{\text{этанол}}{CH_3 - CH_2 - OH} + /O/ \rightarrow \underset{\text{этандиол – 1,1}}{CH_3 - \underset{OH}{\underset{|}{CH}} - OH} \xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{этаналь}}{CH_3 - C(=O)H}$$

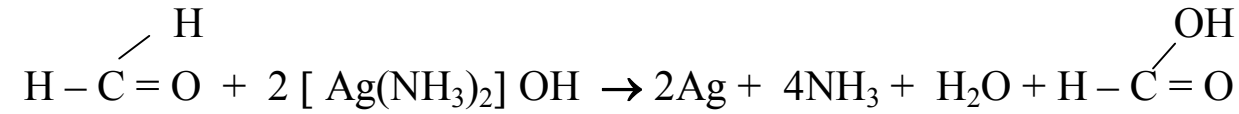
Опыт 2. Восстановительные свойства альдегидов (качественные реакции на альдегиды)

а) ***Реакция серебряного зеркала*** — окисление альдегидов аммиачным раствором оксида серебра $[Ag(NH_3)_2]OH$

Реактивы: формалин 1% – ный (формалин – водный раствор формальдегида), формалин 40%–ный, NaOH 10% –ный, $[Ag(NH_3)_2]OH$ – 2%– ный.

Ход работы: в пробирку налить ~ 1 мл NaOH, нагреть до кипения, кипятить ~ 10сек., содержимое пробирки вылить. В эту же пробирку поместить 1 мл $[Ag(NO_3)_2]OH$ и 1-2 мл 1% - ного формалина. Содержимое пробирки равномерно прогреть, на стенках пробирки выделяется серебро.

Схема реакции:

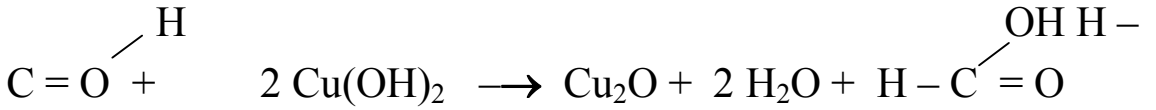


формальдегид — муравьиная кислота

б). ***Окисление свежеприготовленным гидроксидом меди(II) $Cu(OH)_2$***

Реактивы: формалин 1% – ный (формалин – водный раствор формальдегида), NaOH 10% –ный, 2%-ный раствор $CuSO_4$.

Ход работы: в пробирку налить ~ 1 мл NaOH, добавить 1– 2 капли $CuSO_4$, образовался осадок $Cu(OH)_2$ голубого цвета. К содержимому пробирки добавить 1 мл формалина, смесь слабо нагреть (не перегревать!). Образуется осадок красного цвета – **Cu_2O** (при излишнем перегреве смеси Cu_2O окисляется до CuO – черного цвета).



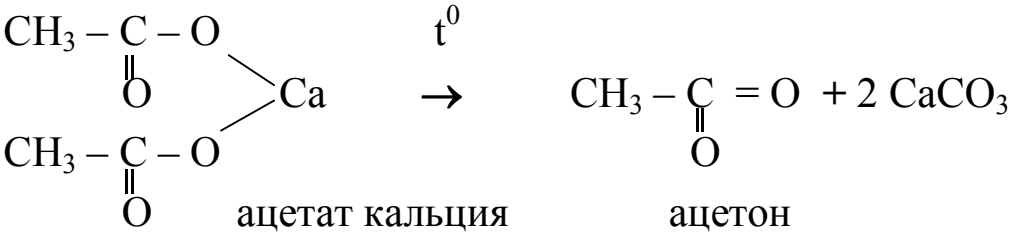
формальдегид — муравьиная кислота

Опыт 3. Получение ацетона методом пиролиза ацетата кальция

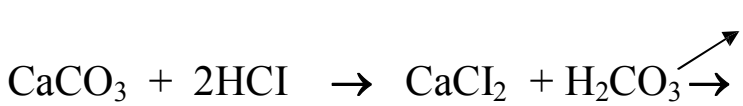
Реактивы: безводный ацетат кальция, соляная кислота 1:1.

Ход работы: в сухую пробирку насыпать безводный ацетат кальция (высота слоя ~ 1– 2 см), пробирку закрыть пробкой с газоотводной трубкой (соблюдать правила работы со стеклом). Собранный прибор закрепить в штативе наклонно к отверстию, конец трубки опущен неглубоко в пробирку с водой. Ацетат кальция хорошо прокаливают в пламени спиртовки, следя за выделением газа; как только начинается всасывание воды – пробирку с водой убирают, нагревание прекращают. У отверстия прокаливаемой пробирки около пробки скапливается жидкость, после охлаждения жидкость сливают в пробирку с водой, для этого осторожно открывают пробку с газоотводной трубкой над пробиркой с водой. Пробирку с водным раствором ацетона сохранить до следующего опыта на доказательство присутствия ацетона.

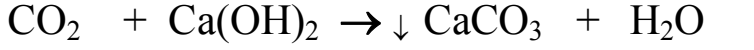
К сухому остатку в прокаливаемой пробирке добавить раствор соляной кислоты, наблюдается выделение газа.



ацетат кальция ацетон



Образующийся CO_2 при пропускании через известковую воду вы- зывает помутнение раствора.



Опыт 5. Качественные реакции на ацетон

а) Обнаружение ацетона посредством его перевода в йодоформ

Реактивы: раствор ацетона, полученный в предыдущем опыте, раствор йода в йодиде калия, 2н NaOH.

Ход работы: в пробирку с водным раствором ацетона добавить 1–2 капли NaOH и ~ 2 мл раствора йода до обесцвечивания. Выпадает светло–желтый осадок йодоформа с характерным запахом.

$$I_2 + NaOH = NaI + HOI \text{ (иодноватистая кислота)}$$

$$CH_3 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_3 + 3\,HOI = CH_3 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CI_3 + 3\,H_2O$$

трийодацетон

$$CH_3 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CI_3 + NaOH = CHI_3 + CH_3COONa$$

йодоформ ацетат натрия

б). ***Цветная реакция на ацетон с $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ (нитропруссидом натрия)***

Реактивы: раствор ацетона, полученный в предыдущем опыте, 10%–ный NaOH, раствор $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ – нитрозилпентацианоферрат (III) натрия.

Ход работы: в пробирку поместить 5 капель $Na_2[Fe(CN)_5NO]$, добавить полученный водный раствор ацетона и 5 капель 10%–ный NaOH. Появляется красное окрашивание раствора.

Обе реакции применяются в клинической практике для открытия ацетона в моче при диабете.

Контроль усвоения темы «Карбонильные соединения»

1. Какая группа называется карбонильной? Охарактеризовать электронное строение карбонильной группы.
2. Написать структурные формулы следующих соединений: изомасляный альдегид, метилизобутилкетон, 2–метилпентаналь, 5,5–диметилгексанон-3.
3. Окислением каких спиртов можно получить следующие карбонильные соединения: 3–метилбутаналь, 3,3–диметилбутаналь, бутанон –2.
4. Получить сухой перегонкой кальциевых солей соответствующих органических кислот следующие соединения: метилпропаналь, пентаналь, метилизопропилкетон.
5. Написать реакции альдольной конденсации (в присутствии щелочи и кислоты) для следующих альдегидов: 2– метилпропаналь, 2–метилбутаналь.
6. Написать реакции, соответствующие прлучению йодоформа из ацетона.
7. Привести структурные формулы следующих соединений и дать названия по систематической номенклатуре: уксусный альдегид, пропионовый альдегид, трихлоруксусный альдегид (хлораль), акролеин, салициловый альдегид.
8. Написать уравнение реакции гидролиза следующих соединений и назвать продукты: 2,2–дихлорпропан; 1,1–дихлор–2–метилбутан; 2,4–диметил–3,3-дибромгексан.
9. Указать (на примере пропаналя) качественные реакции на альдегидную группу.
10. Написать уравнения и назвать спирты, получающиеся при восстановлении следующих соединений: пропаналя–1, пентанона–3, 3–метилбутанона–2.

11. Назвать по систематической номенклатуре формальдегид, привести его структурную формулу. Как называется водный раствор формальдегида?

12. Написать реакцию взаимодействия метилэтилкетона с синильной кислотой (HCN) и назвать продукт реакции.

13. Назвать продукт взаимодействия ацетона с $PC1_5$, написать схему реакции.

14. Получить любым известным способом изомасляный альдегид $CH_3–CH(CH_3)–CHO$, назвать его по систематической номенклатуре; какой продукт образуется при его взаимодействия с гидроксиламином ($H_2N–OH$), схема реакции.

15. Написать уравнения реакций взаимодействия 3-метилпентаналя с хлором, с хлоридом фосфора (V).

16. Какие карбонильные соединения получатся в результате окисления или каталитического дегидрирования: бутанола-1, 2–бутанола-2, пропандиола-1,2.

17. Написать уравнения гидрирования, полимеризации ацетальдегида.

18. Какие соединения получатся при сухой перегонке (пиролизе) кальциевых солей кислот: а)пропионовой б) изомасляной.

19. Написать реакцию альдольной конденсации для бутаналя, назвать продукт.

20. Назвать по систематической номенклатуре:

$CH_2=CH–CO–CH_3$,

$CH_3–CH_2–\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}–CO–CH_2–CH_3$, $CH_3–CH_2–\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}–CHO$

21. Написать уравнение гидролиза следующих соединений: 1,1–дихлорэтан; 3-метил-2,2-дихлорбутан, 3,3-дибромпентан. Назвать продукты реакции по систематической номенклатуре.

22. Назвать альдегиды и кетоны, которые образовались при окислении $KMnO_4$ следующих спиртов: этанола, пропанола, 2-метилпропанола.

23. Назвать соединения, которые получатся при нагревании смеси кальциевых солей следующих кислот: а) муравьиная и пропионовая, б) уксусная и масляная.

24. Какие вещества образуются при взаимодействии: а) уксусный альдегид + $C1_2$, б) ацетон + $C1_2$, в) диизопропилкетон + $PC1_5$.

25. Назвать продукты окисления: а) 2–метилпропаналя б) 3–метилбутаналя.

26. Глицериновый альдегид (структурная формула, получение, систематическая номенклатура).

27. Из этилацетилена получить бутонон и написать для него реакции с пятихлористым фосфором, синильной кислотой и гидроксиламином.

28. Написать реакции, с помощью которых можно осуществить следующее превращение: $CH_3– CH = CH_2 \rightarrow CH_3– CH_2 – CHO$.

29. Определить строение вещества состава $C_5H_{10}O$, которое реагирует с гидроксиламином и бисульфитом натрия, не дает реакции серебряного зеркала.

30. Какими реакциями можно отличить бутаналь от бутанона? Привести схемы реакций.

31. Написать реакцию хлорирования изомасляного альдегида и ацетона.

32. Написать уравнение альдольной конденсации ацетальдегида в присутствии щелочи и кислоты. Назвать полученные продукты.

33. Получить 3-метилпентаналь окислением соответствующего спирта. Написать для него уравнения реакций с PCI_5 , CI_2 и синильной кислотой.

34. Написать реакции, с помощью которых можно осуществить следующее превращение:

$$CH_2=CH–CH_2–CH_2–CH_3 \rightarrow CH_3–CO–CH_2–CH_2–CH_3$$

35. Альдегиды – восстановители. Какие продукты реакции образуются при взаимодействии бутаналя с аммиачным раствором гидроксида серебра? Какое еще название носит эта реакция? Написать схему реакции.

36. Провести альдольную конденсацию муравьиного альдегида с уксусным альдегидом. Назвать продукт реакции.

37. Написать структурные формулы следующих соединений:

2–метил–2–гептенон-4; пентандион-4; метилбутанон.

38. Какие продукты образуются при окислении и восстановлении бутанона?

Лабораторная работа №3

Тема: **Карбоновые кислоты**

Опыт 1. Электролитическая диссоциация кислот в водных растворах

Реактивы: 0,1 н растворы соляной, муравьиной, уксусной, щавелевой, янтарной, молочной и трихлоруксусной кислот; универсальная индикаторная бумага.

Ход работы: с помощью стеклянной палочкой (или трубочки) поочередно наносят указанные выше кислоты (для каждой кислоты отдельная палочка) на полоску универсального индикатора, сравнивая появившийся цвет со шкалой и записывая значения pH для каждой кислоты.

Выстроить в ряд кислоты по мере увеличения кислотности (уменьшение значения pH соответствует увеличению кислотности, т.е. увеличению концентрации протонов $\mathbf{H}^+$).

Написать реакции диссоциации кислот:

$$R - COOH \leftrightarrow R - COO^- + H^+$$

кислота карбоксилат–анион

Ответить на вопросы:

1) что такое pH среды, константа кислотности K_a?

2) какие кислоты сильнее диссоциируют – одноосновные или двухосновные (сравнить окраску индикатора кислот с одинаковым числом атомов в молекуле, например, уксусную кислоту со щаве- левой кислотой)

3) как влияет природа заместителя в радикале кислоты на степень диссоциации (на устойчивость карбоксилат–аниона)?

Опыт 2. Свойства муравьиной кислоты

а) разложение муравьиной кислоты концентрированной серной кислотой

Реактивы: муравьиная кислота (безводная), H_2SO_4 (конц.)

*Ход работ*ы: в пробирку налить ~ 1– 2 мл муравьиной кислоты и осторожно ~ 1– 2 мл H_2SO_4 , пробирку закрыть пробкой с газоотводной трубкой (соблюдать правила работы со стеклом). Собранный прибор закрепить в штативе (положение пробирки немного наклонное), конец газоотводной трубки направлен вверх. Реакционную смесь нагревать осторожно, разложение муравьиной кислоты сопровождается толчками.

Схема реакции: (H_2SO_4)

$$H - COOH \longrightarrow {}^{\uparrow}CO + H_2O$$

CO – бесцветный газ, не имеет запаха, ядовит! При поджигании горит голубоватым пламенем. После наблюдения горения угарного газа содержимое пробирки вылить, пробирку промыть водой.

б) окисление муравьиной кислоты перманганатом калия *Реактивы*: муравьиная кислота безводная, 0,1 н раствор $KMnO_4$, известковая вода $Ca(OH)_2$.

Ход работы: в пробирку налить ~ 1– 2 мл муравьиной кислоты и ~ 2– 3 мл $KMnO_4$, пробирку закрыть пробкой с газоотводной трубкой (соблюдать правила работы со стеклом). Собранный прибор закрепить в штативе (положение пробирки наклонное), конец трубки неглубоко опущен в пробирку с известковой водой. Реакционную смесь нагревать осторожно над пламенем спиртовки.
Муравьиная кислота окисляется до угольной кислоты, которая при нагревании распадается на CO_2 и H_2O.

$$\underset{\text{муравьиная кислота}}{H-\overset{OH}{\overset{/}{C}}=O} + /O/ \xrightarrow{(KMnO_4)} \underset{\text{угольная кислота}}{HO-\overset{OH}{\overset{/}{C}}=O} \xrightarrow{t} CO_2 + H_2O$$

При пропускании через известковую воду CO_2 вызывает помутнение раствора.
Схема реакции:

$$CO_2 + Ca(OH)_2 = \downarrow CaCO_3 + H_2O$$

Опыт 3. Открытие солей уксусной кислоты

Реактивы: ацетат натрия кристаллический, 0,1 н раствор хлорида железа(III).
Ход работы: Обычно уксусную кислоту открывают по характерному запаху. Соли уксусной кислоты запаха не имеют, но при действии на них минеральных кислот образуется уксусная кислота с ее характерным запахом, подтверждая наличие ацетатов. Чаще соли уксусной кислоты открывают переводом их в комплексную железную соль, имеющую желто–красное окрашивание.

Поместить в пробирку несколько кристаллов ацетата натрия, убедиться в отсутствии запаха. Добавить 3 – 5 капель хлорида железа (III), перемешать встряхиванием, появляется желто–красное окрашивание образовавшегося ацетата железа(III):

$$\underset{\text{ацетат натрия}}{3\ CH_3-COONa} + FeCl_3 \longrightarrow \underset{\text{ацетат железа (III)}}{(CH_3-COO)_3Fe} + 3\ NaCl$$

Фактически образующаяся соль имеет более сложное строение (комплексное соединение).

Раствор нагреть до кипения. Происходит гидролиз соли, выделяется красно–бурый осадок гидроксоацетат железа (III) и выделяется уксусная кислота (запах).

Реакция гидролиза:

$$(CH_3–COO)_3Fe + HOH \leftrightarrow (CH_3–COO)_2FeOH + CH_3–COOH$$

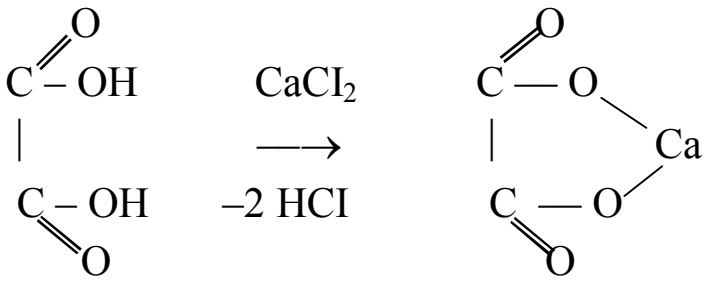
ацетат железа (III) гидроксоацетат железа (III)

Эту реакцию используют для удаления Fe^{3+} из раствора в качественном анализе.

Опыт 4. Свойства щавелевой кислоты

а) Открытие щавелевой кислоты в виде оксалата кальция *Реактивы*: кристаллическая щавелевая кислота, 0,5 н раствор хлорида кальция

Ход работы: растворить несколько кристалликов щавелевой кислоты в небольшом количестве воды. Одну каплю раствора (пипетка) поместить на предметное стекло, добавить каплю хлорида кальция, наблюдать появление белого осадка. Выждать 1 – 2 мин (формирование осадка), рассмотреть кристаллы под микроскопом – форма кристаллов напоминает “почтовые конверты”.



щавелевая кислота оксалат кальция

Оксалат кальция нерастворим в уксусной кислоте, хорошо растворим в соляной кислоте в отличие от фосфатов и уратов. При нарушении обмена веществ наблюдается усиленное выделение солей щавелевой кислоты в моче.

б) Разложение щавелевой кислоты при нагревании

Реактивы: кристаллическая щавелевая кислота, концентрированная H_2SO_4.

Ход работы: в пробирку поместить небольшое количество кристаллической щавелевой кислоты и 3– 4 капли H_2SO_4 , пробирку закрыть пробкой с газоотводной трубкой. Собранный прибор закрепить в штативе (положение пробирки наклонное), конец трубки неглубоко опущен в пробирку с известковой водой. Реакционную смесь нагревать над пламенем спиртовки и наблюдать помутнение раствора известковой воды под действием выделяющегося CO_2.

Схема реакции:

$$\underset{\text{щавелевая кислота}}{HOOC - COOH} \xrightarrow{t} \uparrow CO_2 + \underset{\text{муравьиная кислота}}{HCOOH}$$

$$CO_2 + Ca(OH)_2 = \downarrow CaCO_3 + H_2O,$$

а именно щавелевая кислота декарбоксилируется (отщепление CO_2 из COOH) с образованием муравьиной кислоты, которая в этих условиях распадается, образуя угарный газ.

Вынуть конец трубки из раствора известковой воды, повернуть конец трубки вверх и у конца трубки поджигать выделяющийся газ, он будет давать голубоватые вспышки.

Схема реакции:

$$\underset{\text{муравьиная кислота}}{H - COOH} \xrightarrow{(H_2SO_4)} \uparrow CO + H_2O$$

в) Образование кислых и основных солей щавелевой кислоты

Реактивы: 2 н раствор щавелевой кислоты, 2 н раствор КОН.

Ход работы: в пробирку налить ~ 1– 2 мл щавелевой кислоты, опустить в пробирку стеклянную палочку и при постоянном перемешивании добавить 1–2 капли (не больше) 2 н раствора КОН.

Через некоторое время наблюдается выпадение осадка (кислый оксалат калия), который растворяется при добавлении избытка раствора КОН, образуется растворимая средняя соль щавелевой кислоты – оксалат калия:

Опыт 5. Образование нерастворимых солей органических кислот

Реактивы: молочная, муравьиная кислоты, 5%–ный раствор NaOH, насыщенный раствор нитрата свинца (II).

Ход работы: в пробирку налить ~ 1– 2 мл кислоты, добавить едкого натра до слабощелочной среды и несколько капель нитрата свинца (II), сразу же появляется осадок. Соли тяжелых металлов органических кислот обычно плохо растворимы в воде и при наличии карбоновой кислоты в растворе всегда выпадает осадок при добавлении гидроксида тяжелых металлов.

Схема реакции:

$$R - COOH + Pb(NO_3)_2 \longrightarrow \downarrow (R - COO)_2\,Pb + 2\,HNO_3$$

Контроль усвоения темы «Карбоновые кислоты»

1. Написать все изомеры кислот состава $C_5H_{10}O_2$.
2. Какие кислоты образуются при гидролизе нитрилов, полученных в следующих реакциях: бромэтан + KCN,
1– иодбутан +KCN, 1,2–дихлорэтан + 2 KCN?
3. Написать формулы строения кислой и средней натриевых солей янтарной кислоты, назвать эти соединения.
4. Написать уравнение реакции взаимодействия ангидрида уксусной кислоты с пропанолом, назвать продукты реакции.
5. Какие вещества образуются при хлорировании пропионовой кислоты с последующим гидролизом полученного продукта.
6. Назвать соединения: $CCl_3–COOH$, $CH_3 – CH_2 – CH_2– C(=O)NH_2$,
$CH_3– CH_2– CH_2COCl$, $CH_3O–OC– CH_2– COOH$,
7. Дать определение ангидридов кислот. Написать формулы ангидридов уксусной, масляной, янтарной и ортофталевой кислот.
8. Привести уравнение реакции взаимодействия пропионовой кислоты с этанолом, назвать продукт реакции, указать функциональную группу.
9. Назвать продукты реакций, полученные при действии PCl_5 и Cl_2 на валериановую кислоту, написать уравнения реакций.
10. Какой продукт образуется при нагревании аммонийной соли пропионовой кислоты?
11. Какой реактив используется для открытия щавелевой кислоты? Привести уравнение реакции, строение и название образующегося продукта.
12. Назвать кислоты, полученные в результате окисления следующих спиртов: первичного бутилового спирта,
метилпропанола-1, 3–метилбутанола–1.

13. Написать схемы уравнений взаимодействия гидроксида натрия с масляной кислотой и с янтарной кислотой (средняя и кислая соли), назвать продукты реакций.

14. Назвать продукты реакций, полученные в результате взаимодействия аммиака и капроновой кислоты с последующем нагреванием промежуточного продукта.

15. Какой реактив используется для открытия уксусной кислоты или ацетат-аниона? Привести схемы реакций.

16. Какие продукты образуются при действии серной кислоты (конц.) на муравьиную кислоту? Написать схемы реакций.

17. Написать уравнение реакции образования сложного эфира при взаимодействии ацетата серебра и иодпропана, назвать продукт реакции.

18. Назвать соединения: $CH_2C1–COOH$, $CH_3–CH_2–CH_2–C(=O)NH_2$, $(HCOO)_2Ca$, $CH_3–CH_2–CH(Br)–COOH$

19. Написать схему реакции получения щавелевой кислоты из формиата натрия. Как называются соли щавелевой кислоты, привести примеры. Привести схему разложения щавелевой кислоты при нагревании с H_2SO_4.

20. Какие продукты получаются при гидролизе нитрилов, полученных в следующих реакциях: 1-бромгексана с цианидом калия, хлорэтана с цианидом калия.

21. Написать схему реакции взаимодействия уксусной кислоты с $PC1_3$, назвать полученный продукт и соединение, которое образуется при действии на него этанолом.

22. Какие продукты образуются при взаимодействии уксусного ангидрида и аммиака. Привести схему реакции.

23. К какому типу кислот относится янтарная кислота? Привести ее структурную формулу, как называются ее соли. Действие температуры на янтарную кислоту, что образуется при нагревании янтарной кислоты? Назвать соединение.

24. Написать структурные формулы следующих кислот: адипиновая, глутаровая, масляная, муравьиная, щавелевая, стеариновая, олеиновая и указать к какому типу кислот они относятся.
25. Написать структурные формулы и назвать кислоты, образованные при окислении следующих спиртов: пропанола–1, первичного бутилового спирта, этиленгликоля.
26. Назвать продукт, образованный при нагревании пропионата натрия с хлорангидридом пропионовой кислоты.
27. Привести схему реакции взаимодействия янтарной кислоты с аммиаком, назвать полученные продукты (полный и неполный амиды).
28. Какое соединение образуется при взаимодействии масляной кислоты с треххлористым фосфором (привести схему реакции) и какой продукт образуется, если на это соединение подействовать метанолом?
29. Каким реактивом можно «открыть» щавелевую кислоту? Как называются соли щавелевой кислоты? Привести схему реакции взаимодействия щавелевой кислоты с гидроксидом натрия и назвать продукты реакции.
30. Как зависят кислотные свойства карбоновых кислот от стабильности карбоксилат – аниона? Как влияет природа заместителя на стабильность карбоксилат-аниона, т.е. на кислотность?
31. Дать определение карбоновых кислот, привести примеры.
32. Амиды кислот, условия их образования. Написать структурные формулы амидов уксусной и щавелевой кислот.
33. Написать схемы реакций получения уксусной кислоты поэтапно, взяв за основу карбид кальция. Написать уравнения взаимодействия уксусной кислоты с хлором, назвать продукты реакции.
34. Получить пропилпропаноат (сложный эфир пропионовой кислоты и пропанола), используя кислоту, ее ангидрид, ее хлорангидрид, привести схемы реакций.

35. Назвать соединения: $CH_3–CH_2–CH_2–CONH_2$, $CC1_3–CONH_2$, $C1OC–CH_2–CH_2–COC1$, $CH_3OOC–CH_2–CH_2–CH_2–COOH$.

36. Привести схему распределения электронной плотности в кислотах. Какие реакции характерны для предельных одноосновных кислот?

37. Карбоновые кислоты получаются при гидролизе нитрилов. Из бромистого этила получить пропионовую кислоту. Написать схемы реакции.

38. Написать уравнения реакций, происходящих при нагревании малоновой и глутаровой кислот.

39. Назвать соединения: $CH_3–CHC1–COOH$, $CH_3O–OC–COOH$, CH_3COC1.

Лабораторная работа №5

Тема**: Гидроксикислоты**

Опыт 1. Свойства молочной кислоты

а) Разложение молочной кислоты концентрированной серной кислотой

Реактивы: молочная кислота, концентрированная H_2SO_4.

Ход работы: в пробирку налить ~ 1– 2 мл молочной кислоты и осторожно ~ 1– 2 мл H_2SO_4 , пробирку закрыть пробкой с газоотводной трубкой (соблюдать правила работы со стеклом). Собранный прибор закрепить в штативе (положение пробирки немного наклонное), конец трубки направлен вверх. Реакционную смесь нагревать осторожно в пламени спиртовки.

Схема реакции:

$$CH_3\,\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle |}{CH}} - COOH \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3 - \overset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle /}{C}} = O + H - COOH$$

молочная кислота — ацетальдегид — муравьиная кислота

$$H - COOH \xrightarrow{(H_2SO_4)} \uparrow CO + H_2O$$

CO – бесцветный газ, не имеет запаха, ядовит! При поджигании горит голубоватым пламенем. После наблюдения горения угарного газа содержимое пробирки вылить, пробирку промыть водой.

б) Окисление молочной кислоты перманганатом калия *Реактивы:* молочная кислота, 0,1 н раствор $KMnO_4$, 2 н раствор H_2SO_4, известковая вода $Ca(OH)_2$.

Ход работы: в пробирку налить ~ 1– 2 мл муравьиной кислоты равный объем серной кислоты и ~ 2– 3 мл $KMnO_4$, пробирку закрыть пробкой с газоотводной трубкой. Собранный прибор закрепить в штативе (положение пробирки наклонное), конец трубки неглубоко опущен в пробирку с известковой водой. Реакционную смесь нагревать осторожно над пламенем спиртовки.

Молочная кислота распадается до ацетальдегида (уксусного альдегида) и муравьиной кислоты. Уксусный альдегид окисляется до уксусной кислоты; муравьиная окисляется до угольной, которая при нагревании распадается на CO_2 и H_2O.

$$CH_3\,CH(OH) - COOH + /O/ \xrightarrow{(KMnO_4)} CH_3 - C(=O)H + H - COOH$$

молочная кислота ацетальдегид муравьиная кислота

$$- C(=O)H + /O/ \longrightarrow CH_3 - C(=O)OH$$

ацеатальдегид уксусная кислота

$$H - C(=O)OH + /O/ \xrightarrow{(KMnO_4)} HO - C(=O)OH \xrightarrow{t} CO_2 + H_2O$$

муравьиная кислота угольная кислота

$$CO_2 + Ca(OH)_2 = \downarrow CaCO_3 + H_2O$$

При пропускании через известковую воду CO_2 вызывает помутнение раствора.

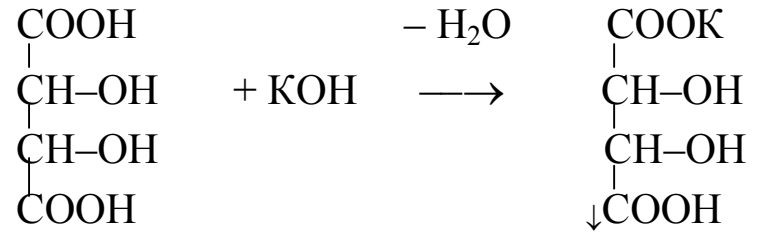
Опыт 2. Свойства мезовинной кислоты

а) Образование кислых и основных солей мезовинной кислоты

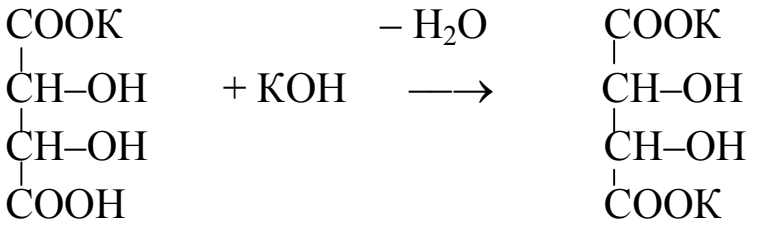
Реактивы: 10%- ный раствор винной кислоты, 2 н раствор КОН, 10%- ный раствор $CuSO_4$.

Ход работы: в пробирку налить ~ 1– 2 мл винной кислоты, опустить в пробирку стеклянную палочку и при постоянном перемешивании добавить 1–2 капли (не больше) 2 н раствора КОН. Через некоторое время наблюдается выпадение осадка (нерастворимая в воде кислая соль винной кислоты) кислый тартрат калия, который растворяется при добавлении избытка раствора КОН, образуется растворимая средняя соль винной кислоты – тартрат калия.

Схема реакции:



винная кислота кислый тартрат калия

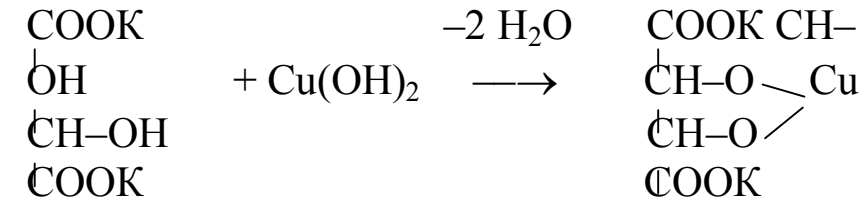


кислый тартрат калия тартрат калия

б) Определение наличия оксигрупп в винной кислоте

Ход работы: в пробирку с тартратом калия (от предыдущего опыта) добавить ~ 1– 2 капли $CuSO_4$ и избыток КОН (образуется характерный осадок гидроксида меди).

Смесь тщательно перемешать, образуется прозрачный раствор синего цвета (качественная реакция на многоатомные спирты):



тартрат калия реактив Фелинга

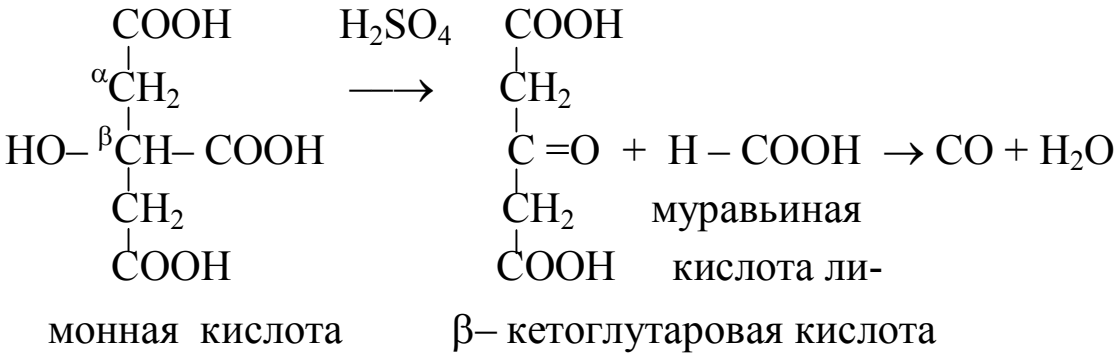
Опыт 3. Разложение лимонной кислоты концентрированной серной кислотой

Реактивы: лимонная кислота (порошок), концентрированная H_2SO_4, известковая вода, раствор йода в йодиде калия.

Ход работы: в пробирку поместить ~ 0,5– 1 см по высоте лимоной кислоты и ~ 1– 2 мл H_2SO_4 , пробирку закрыть пробкой с газоотводной трубкой (соблюдать правила работы со стеклом). Собранный прибор закрепить в штативе (положение пробирки немного наклонное), конец трубки направлен вверх. Приготовить пробирки: одну – с известковой водой, другую – с раствором йодной воды, обесцвеченной каплей щелочи, поставить их в штатив для пробирок. Реакционную смесь нагревать осторожно в пламени спиртовки.

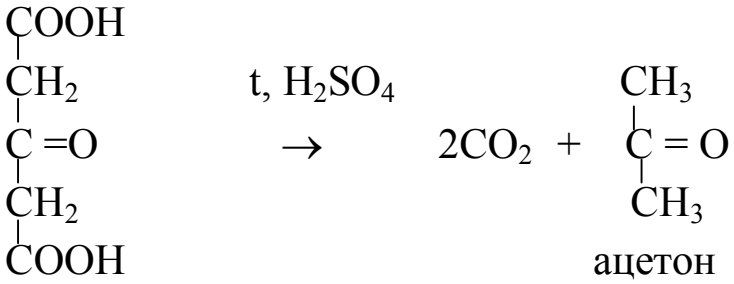
Выделяющийся газ поджигают у отверстия трубки, голубое пламя указывает на наличие угарного газа. Затем, отверстие трубки поворачивают вниз и быстро погружают неглубоко в пробирку с известковой водой, наблюдается помутнение раствора из–за образующегося карбоната кальция. Пробирку убрать, а отверстие трубки погрузить во вторую пробирку с иодной водой и пропускать газ до помутнения раствора – образование йодоформа (характерный запах).

β– углеродный атом в лимонной кислоте с заместителями представляет α– гидроксикислоту (HO– $\overset{|}{\underset{|}{C}}$ – COOH), а α– гидроксикислоты под действием H_2SO_4 отщепляют муравьиную кислоту, которая затем распадается на угарный газ CO и H_2O.



монная кислота β– кетоглутаровая кислота

Образующаяся β– кетоглутаровая кислота в условиях проводимого опыта декарбоксилируется (отщепление CO_2 из – COOH):



β– кетоглутаровая кислота

Образование ацетона доказывается переводом его в йодоформ **(**см. опыт 5, тема «Карбонильные соединения»).

Контроль усвоения темы «Гидроксикислоты»

1. Дать определение гидроксикислот. Привести примеры и назвать кислоты в зависимости от положения гидроксигруппы.
2. Написать структурную формулу глицеринового альдегида, указать асимметрический атом углерода. Как глицериновый альдегид используется в качестве ключевого соединения для определения принадлежности веществ к D- или L– ряду?
3. Дать определение рацемата. Написать уравнения

а) восстановление ацетона до спирта ;

б) восстановление пировиноградной кислоты до молочной кислоты; указать и объяснить, в каком случае получается рацемическая смесь.

4. Написать структурные формулы и дать тривиальное название следующим оксикислотам: оксиэтановая, 2-оксипропановая, оксибутандиовая.
5. Написать уравнение реакции получения метилового эфира оксиуксусной кислоты. Назвать полученное соединение.
6. Написать структурную формулу винной кислоты, дать ее тривиальное название. Как называются соли винной кислоты? Какими реакциями можно доказать строение винной кислоты?
7. Объяснить понятия: оптически деятельные (активные) и оптически недеятельные (неактивные) вещества.
8. Написать уравнение реакции образования лактида молочной кислоты, указать условия протекания реакции.
9. Написать проекционные формулы D - и L- глицериновой кислоты, D – и L – яблочной кислоты, назвать по систематической номенклатуре, указать асимметрические атомы углерода.
10. Назвать соединения: $HO\text{-}CH_2\text{-}CH(OH)COOH$, $HOCH_2COOH$, $CH_3\text{-}CH(OH)COOH$, $HOOC\text{-}CH_2\text{-}CH(OH)COOH$.

11. Написать структурную формулу лимонной кислоты. Какие продукты образуются при действии концентрированной серной кислоты на лимонную кислоту, привести схему реакции.

12. Дать понятие: оптические изомеры, оптическая активность. Какие стереоизомеры называются энантиомерами? Привести примеры.

13. Какие из следующих соединений оптически активные:
а) $HOCH_2$-CH(OH)-CHO, б) CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH,
в) CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_3, г) HOOC-CH_2-CHBr-COOH,
д) CH_2(OH)-CH_2-CH_2-COOH. Отметить асимметрические атомы углерода и указать возможное число оптических изомеров.

14. Написать схему реакции образования сложного этилового эфира молочной кислоты.

15. Привести структурную формулу яблочной кислоты, назвать ее по систематической номенклатуре. Получить ее из бутендиовой кислоты, привести схему реакции. Какой продукт образуется при окислении яблочной кислоты?

16. Какие продукты образуют при нагревании β- оксикислот? Показать на примере β- оксимасляной кислоты, привести схему реакции.

17. Написать проекционную формулу молочной кислоты, указать асимметрический атом углерода . Какие оптические изомеры
(дать определение оптических изомеров) образует молочная кислота? Ее нахождение в природе.

18. Назвать соединения: а) CH_3-CO-COOH,
б) HOOC-CH(OH)-CH(OH)-COOH, в) CH_3-CH(OH)-COONa,
г) CH_2(OH)-COC1, д) CH_3-$CH(OCH_3)$-CH_2-COOH.

19. Написать уравнение реакции образования сложного пропилового эфира гликолевой кислоты.

20. Привести структурную формулу винной кислоты, дать ее название по систематической номенклатуре. Указать асимметриче-

ские атомы углерода в винной кислоте, какие оптические изомеры винной кислоты возможны.

21. На примере γ-масляной кислоты показать отношение γ-оксикислот к нагреванию, написать схему реакции и назвать продукт реакции .

22. Какой продукт образуется при восстановлении щавелевоуксусной кислоты, привести схему реакции, в полученном продукте указать асимметрический атом углерода. При гидратации какой кислоты получается этот же продукт?

23. Назвать соединения: $HOOC\text{-}CH_2\text{-}C(OH)(COOH)\text{-}CH_2COOH$, $HO\text{-}CH_2\text{-}CONH_2$, $CH_3\text{-}CH(OH)\text{-}COOK$, $HOCH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2COCl$, $HOCH_2\text{-}CH(OH)\text{-}COOH$.

24. Назвать соединения: $CH_3\text{-}CH(OH)\text{-}COCl$, $HOCH_2\text{-}COOCH_3$, $HOOC\text{-}CH_2\text{-}CH(OH)\text{-}COOH$, $CH_3\text{-}CH(OH)\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$, $CH_3\text{-}CH(OH)\text{-}CONH_2$.

25. Как зависит число оптических изомеров от числа асимметрических атомов углерода, содержащихся в молекуле?

Лабораторная работа № 5

Тема: Амины

Опыт 1. Образование солей анилина

Реактивы: анилин 5%-ный раствор, анилин (водный эмульсионный раствор), концентрированные соляная и серная кислоты.

Ход работы: в пробирку налить ~ 1 мл раствора анилина, добавить ~ 1-2 мл соляной кислоты. Образуются мелкие кристаллики быстро растворяющейся соли солянокислого анилина.

$$C_6H_5NH_2 + HCl \longrightarrow C_6H_5N^+H_3\ Cl^- \text{ или } C_6H_5NH_2 \cdot HCl$$

анилин — хлорид анилиния (солянокислый анилин)

В другую пробирку налить ~ 1 мл раствора анилина, добавить 6 капель серной кислоты, образуется осадок сернокислого анилина: $2\ C_6H_5NH_2 + H_2SO_4 \rightarrow \downarrow(C_6H_5N^+H_3)_2\ SO_4$

анилин сульфат анилиния (сернонокислый анилин)

Опыт 2. Бромирование анилина (работа выполняется в вытяжном шкафу!)

Реактивы: анилин 1%-ный раствор, насыщенный раствор бромной воды ($Br_2 + H_2O$).

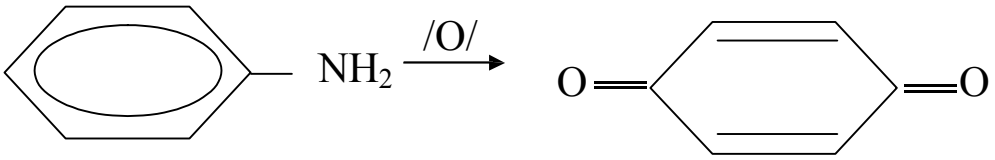
Ход работы: в пробирку налить ~ 1 мл раствора анилина, добавить бромной воды до обесцвечивания. Наблюдается образование вначале белой мути 2,4,6-трибромоанилина, а затем осадка. Написать уравенение реакции образования 2,4,6-трибромоанилина

Опыт 3. Окисление анилина (цветные реакции на анилин)

Реактивы: анилин 1%-ный раствор, раствор хлорной извести, хромовая смесь

Ход работы: в 2 пробирки налить ~ 1-2 мл раствора анилина, в одну пробирку добавить 1-2 капли хромовой смеси, а в другую – хлорной извести.

При действии на ароматические амины различных окислителей, в зависимости от условий проведения реакции, получаются различные продукты, среди которых особое значение имеют хиноны и их производные.



бензохинон

При окислени анилина образуется ряд окрашенных промежуточных продуктов. *При действии на анилин хлорной извести получается фиолетовое окрашивание, переходящее в грязно-фиолето - вое. Эту реакцию используют как качественную для открытия анилина*.

При окислении анилина хромовой смесью вначале появляется темно-зеленое окрашивание раствора, переходящее в черное окрашивание (образуется краситель – анилиновый черный).

Лабораторная работа № 6

Тема: **Сложные эфиры. Жиры. Мыла**

Опыт 1. ***Получение этилацетата*** (уксусноэтилового эфира)

Реактивы: этиловый спирт (ректификат), концентрированная уксусная кислота, концентрированная H_2SO_4, NaCI (насыщенный водный раствор).

Ход работы: в пробирку налить ~ 1– 2 мл этанола и равный объем уксусной кислоты, осторожно добавить ~ 1– 2 мл конц. H_2SO_4. Содержимое пробирки перемешать, встряхивая реакционную смесь очень аккуратно. Наблюдается разогревание смеси и ощущается характерный запах этилацетата. В пробирку добавить насыщенный раствор NaCI, наблюдается разделение смеси на два слоя, верхний слой – продукт реакции этилацетат. Добавление насыщенного раствора поваренной соли называется процессом «высаливания», при этом процессе увеличивается плотность водной части раствора и уменьшается растворимость этилацетата (плотность этилацетата 0,9010; растворимость 8,5% при 20^0C), эти факторы и приводят к быстрому расслоению смеси.

Схема реакции:

$$CH_3COOH + C_2H_5OH\ (H^+) = CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

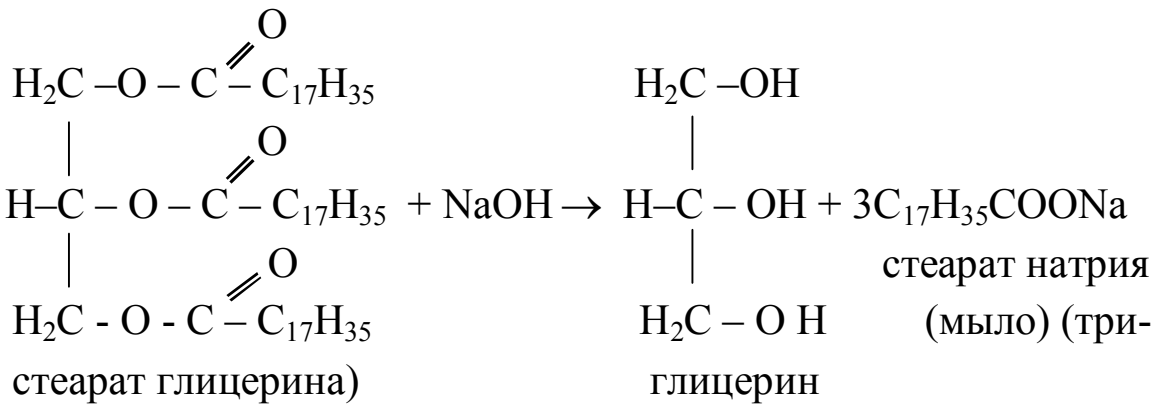
уксусная кислота этанол этилацетат

Опыт 2. Омыление жиров щелочью в водном растворе (получение мыла)

Реактивы: животный жир, 30-40% –ный едкий натр (NaOH), NaCI (насыщенный водный раствор).

Ход работы: в фарфоровую чашку поместить 3-5 г жира и 10-15 мл раствора щелочи, нагревать смесь на плитке в течение 40-50 минут, регулярно перемешивая содержимое стеклянной палочкой. По мере выкипания смеси добавляют горячую воду (примерно через 10-15 мин.). По завершении варки мыла в смесь добавляют насыщенный раствор NaCI, все мыло всплывает наверх в виде ватообразной массы. Мыло собирают, промывают водой и высушивают между листами фильтровальной бумаги.

Схема реакции:



Мыло – соль высших карбоновых кислот и щелочных металлов.

Варка мыла – это щелочной гидролиз (омыление) жира.

Опыт 3. Гидролиз спиртового раствора мыла

Реактивы: 10% - ный раствор мыла в спирте раствор, спиртовый раствор фенолфталеина.
Ход работы: в сухую пробирку налить 1-2 мл спиртового раствора мыла, 2-3 капли фенолфталеина и добавить воды до появления малиновой окраски, указывающей на присутствие в растворе щелочи.
Схема реакции гидролиза мыла:

$$\mathbf{C_{17}H_{35}COONa} + \mathbf{H_2O} \rightarrow \mathbf{C_{17}H_{35}COOH} + \mathbf{NaOH}$$

стеарат натрия (мыло)

Опыт 4. Выделение жирных кислот из мыла

еактивы: водный раствор мыла, 2н H_2SO_4
Ход работы: в пробирку налить 1-2 мл раствора мыла и добавить равный объем серной кислоты до появления белого хлопьевидного осадка свободных жирных кислот.
Схема реакции:

$$C_{17}H_{35}COONa + H_2SO_4 \rightarrow C_{17}H_{35}COOH + NaHSO_4$$

Опыт 5. Анализ жиров. Открытие содержания непредельных кислот в жире

Реактивы: олеиновая кислота (растительное масло), бромная вода (раствор Br_2 в воде).
Ход работы: в пробирку налить 1-2 мл олеиновой кислоты (растительное масло), прибавить равный объем бромной воды (окраска раствора желтая) и встряхивать содержимое пробирки. По мере встряхивания окраска бромной воды исчезает, протекает реакция присоединения брома по дойной связи.

Схема реакции:

$CH_3(CH_2)_7CH = CH(CH_2)_7COOH + Br_2 \rightarrow$

олеиновая кислота $\rightarrow CH_3(CH_2)_7CHBr - CHBr\,(CH_2)_7COOH$

9,10– дибромстеариновая кислота

Приведенная реакция используется для определения присутствия непредельных кислот в жирах.

Опыт 6. Образование нерастворимых кальциевых солей жирных кислот

Реактивы: водный раствор мыла, 2н уксусная кислота, 0.5н раствор хлорида кальция.

Ход работы: в пробирку налить 1-2 мл раствора мыла и добавить 1-2 мл хлорида кальция. Выпадает белый осадок нерастворимых в воде кальциевых солей жирных кислот (кальциевое мыло). Осадок при добавлении уксусной кислоты растворяется, а образующися жирные кислоты всплывают наверх в виде пены.

Схема реакции:

$2\,C_{17}H_{35}COONa + CaCl_2 \rightarrow \downarrow(C_{17}H_{35}COO)_2Ca + 2\,NaCl$

стеарат натрия стеарат кальция $(C_{17}H_{35}COO)_2Ca$

$+ CH_3COOH \rightarrow 2\,C_{17}H_{35}COOH + (CH_3COO)_2Ca$ стеарат кальция

уксусная стеариновая ацетат кальция

Опыт 7. Образование свинцового мыла

Реактивы: водный раствор мыла, 0.2н раствор ацетата свинца

Ход работы: в пробирку налить 1-2 мл раствора мыла и добавить 1мл ацетата свинца. Выпадает белый нерастворимый в воде осадок свинцового мыла.

Схема реакции:

$2C_{17}H_{35}COONa + (CH_3COO)\,Pb \rightarrow \downarrow(C_{17}H_{35}COO)_2\,Pb + 2CH_3COONa$

стеарат натрия стеарат свинца

Свинцовые мыла олеиновой кислоты применяются в виде пластыря. Свинцовые мыла используют в качестве сиккативов – катализаторов, ускоряющих высыхание масляных красок и лаков.

Контроль усвоения темы « Липиды»

1. Липиды, определение. Классификация липидов. Основа деления липидов на простые и сложные. Примеры простых липидов, их состав, название.
2. Перечислить, какие предельные кислоты входят в состав жиров. Выбрать произвольно три кислоты, составить структурную формулу жира и назвать его.
3. Написать структурную формулу жира, зная, что при омылении этого жира образовались следующие продукты: глицерин, стеарат натрия и две молекулы пальмитата натрия, назвать этот жир. Указать тип жира.
4. Масла, определение, состав. К какому виду липидов относятся масла? Какие кислоты входят в состав масел?
5. Какие из кислот, входящие в состав масел, считаются незаменимыми для человека? Привести структурную формулу триолеина (триолеоилглицерина).
6. Написать уравнение кислотного гидролиза дипальмитостеарина (дипальмитоилстеароилглицерина) и назвать образовавшиеся продукты.
7. Что определяет бромное число при анализе жира и как проводится его определение?
8. Какие аминоспирты входят в состав сложных липидов, привести примеры сложного липида (выбор произвольный).
9. Написать реакцию гидролиза изопропилацетата. Назвать полученные продукты.

10. Написать реакцию получения метилового эфира масляной кислоты. Назвать эфир.
11. Изобразить конформацию (расположение в пространстве) линолевой кислоты. В виде какого изомера она входит в состав липидов?
12. Написать схему получения стеарата калия из соответствующей кислоты и основания. Консистенция этого продукта, его применение.
13. Воск, определение. Привести структурную формулу цетилпальмитата, основного компонента спермацета.
14. К какому виду липидов относятся воски?

Лабораторная работа № 7

Тема**: Углеводы**

Опыт 1. Качественные реакции, подтверждающие химическое строение моноз

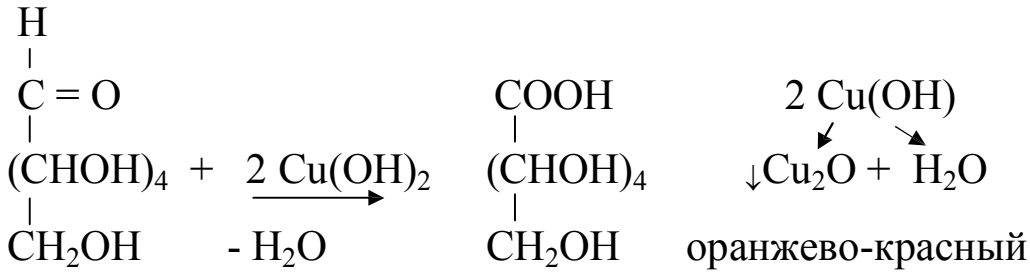
а) реакция с гидроксидом меди (реакция Троммера)

Реактивы: глюкоза 5%-ный раствор, сульфат меди 1%-ный раствор, гидроксид натрия 10%-ный раствор.

Ход работы: в пробирку налить ~ 1– 2 мл раствора глюкозы и равный объем щелочи, добавить 2-3 капли $CuSO_4$. Образуется голубого цвета осадок – $Cu(OH)_2$, который легко растворяется при встряхивании содержимого пробирки. Появляется ярко-синяя окраска раствора, что указывает на наличие в глюкозе нескольких гироксильных групп (растворение осадка $Cu(OH)_2$ – качественная реакция на многоатомные спирты, см. «Спирты», стр. 100).

Содержимое пробирки осторожно нагреть; через несколько секунд нагретая часть раствора меняет свой синий цвет на оранжево-желтый вследствие образования CuOH. При дальнейшем нагре

вании CuOH отщепляет воду и появляется оранжево-красный осадок оксида меди (I) – Cu_2O.



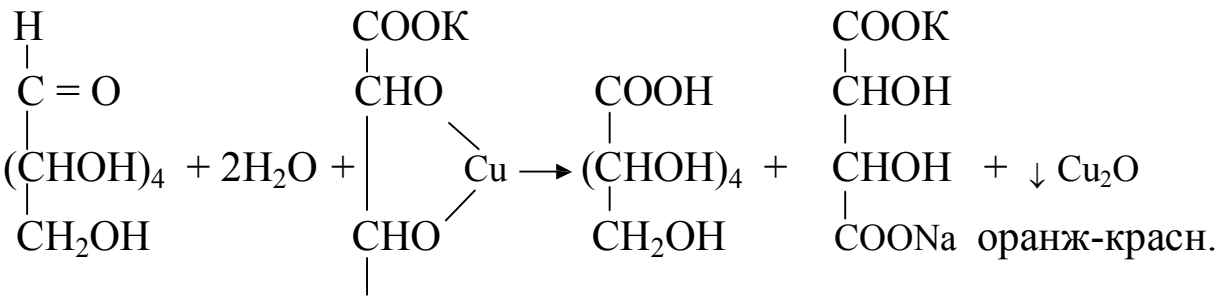
глюкоза глюконовая кислота

Эта реакция применяется для открытия глюкозы в моче под названием пробы Троммера. Необходимо следить, чтобы не было избытка $Cu(OH)_2$, в этом случае образуется черный осадок CuO, затемняющий реакцию.

б) действие фелинговой жидкости (реакция Фелинга)

Реактивы: глюкоза 5%-ный раствор, реактив Фелинга (медно-калиевая – натриевая соль винной кислоты).

Ход работы: в пробирку налить ~ 1– 2 мл раствора глюкозы и равный объем фелинговой жидкости, осторожно и равномерно смесь нагреть (не кипятить). Глюкоза восстанавливает реактив Фелинга до оксида меди (I) – Cu_2O (оранжево-красный осадок) и сегнетовой соли, сама же глюкоза окисляется до глюконовой кислоты. Схема реакции:



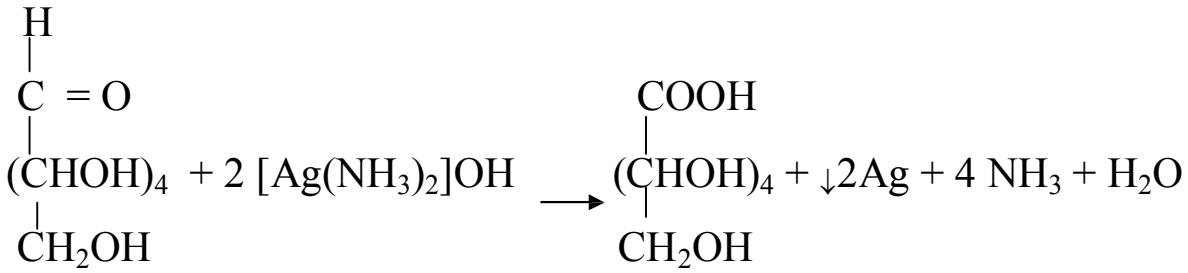
глюкоза реактив Фелинга глюконовая кислота сегнетова соль осадок

в) Взаимодействие глюкозы с аммиачным раствором гидроксида серебра $[Ag(NH_3)_2]OH$ – (реакция серебряного зеркала)

Реактивы: глюкоза 5%-ный раствор, аммиачный раствор серебра 2%-ный, гидроксид натрия 10%-ный раствор.

Ход работы: в пробирку налить ~ 1 мл NaOH, нагреть до кипения, кипятить ~ 10 сек., содержимое пробирки вылить, в этой же пробирке продолжать опыт. В пробирку поместить 1-2 мл глюкозы и равный объем $[Ag(NH_3)_2]OH$ (гидроксид диамминсеребра). Содержимое пробирки равномерно прогреть, на стенках пробирки выделяется серебро.

Схема реакции:



глюкоза глюконовая кислота

Все приведенные выше реакции доказывают наличие в молекуле глюкозы альдегидной группы, а альдегидная группа является восстановителем. Вывод: все альдозы восстановители, сами же альдозы окисляются до – *оновых* кислот.

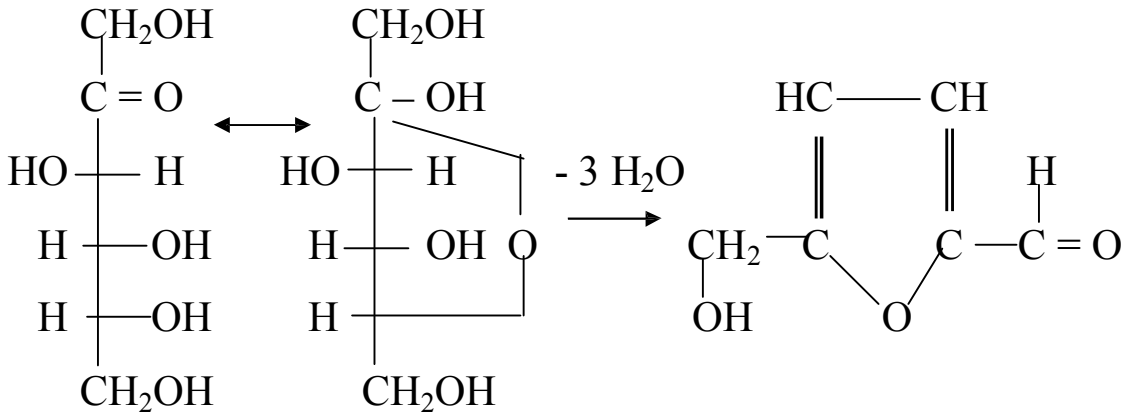
Опыт 2. Реакция Селиванова на фруктозу

Реактивы: фруктоза 5%-ный раствор, глюкоза 5%-ный раствор, реактив Селиванова (0,01 г резорцина – одна крупинка и 1-2 мл концентрированной соляной кислоты).

Ход работы: в одну пробирку налить 1-2 мл фруктозы, во вторую – столько же глюкозы. В каждую пробирку поместить по крупинке резорцина и ~ 1 мл соляной кислоты, нагреть до кипения, но не кипятить. В пробирке с фруктозой раствор быстро появ-

ляется вишнево-красное окрашивание. Сущность этой реакции сводится к тому, что при нагревании с минеральными кислотами, например, с хлороводородной кислотой, происходит дегидратация моносахаридов (отщепление трех молекул воды). Альдопентозы в этих условиях образуют фурфурол, альдо- и кетогексозы – 5- гидроксиметилфурфурол (оксиметилфурфурол). Из кетоз оксиме- тилфурфурол образуется легче, чем из альдоз, не требуя кипячения раствора. Фурфурол дает красное окрашивание с анилином, а оксиметилфурфурол - красное окрашивание с резорцином.

Примечание: реакция Селиванова характерна для фруктозы и других кетогексоз только при выполнении указанных выше условий.



D - фруктоза

5-гидроксиметилфурфурол (оксиметилфурфурол)

Глюкоза в таких условиях проведения реакции может окрасить раствор в розовый или желтоватый цвет, поэтому открытие фруктозы по реакции Селиванова можно проводить и в присутствии глюкозы, например, в растворе гидролизованной сахарозы.

Опыт 3. Качественная реакция на углеводы с α - нафтолом

Реактивы: 5%ные растворы фруктозы, глюкозы, сахарозы, мальтозы, 10%-ный спиртовый раствор α - нафтола, H_2SO_4 (конц).

Ход работы: в пять пробирок налить ~ 1 мл воды и добавить по несколько капель исследуемых сахаров. В каждую пробирку с помощью пипетки (или капельницы) добавить 1-2 капли α - нафтола и очень аккуратно, по стенке пробирки (держа пробирку наклонно) прилить 1 мл концентрированной серной кислоты. Образуется два слоя жидкости (нижний слой – кислота). На границе слоев появляется фиолетовое кольцо с зеленым оттенком.

Окрашенный слой говорит о присутствии фурфурола, который образуется под действием на углеводы концентрированной серной кислоты, а фурфурол, вступая в реакцию конденсации с α - нафтолом, образует окрашенные продукты.

Опыт 4. Восстанавливающие свойства дисахаридов

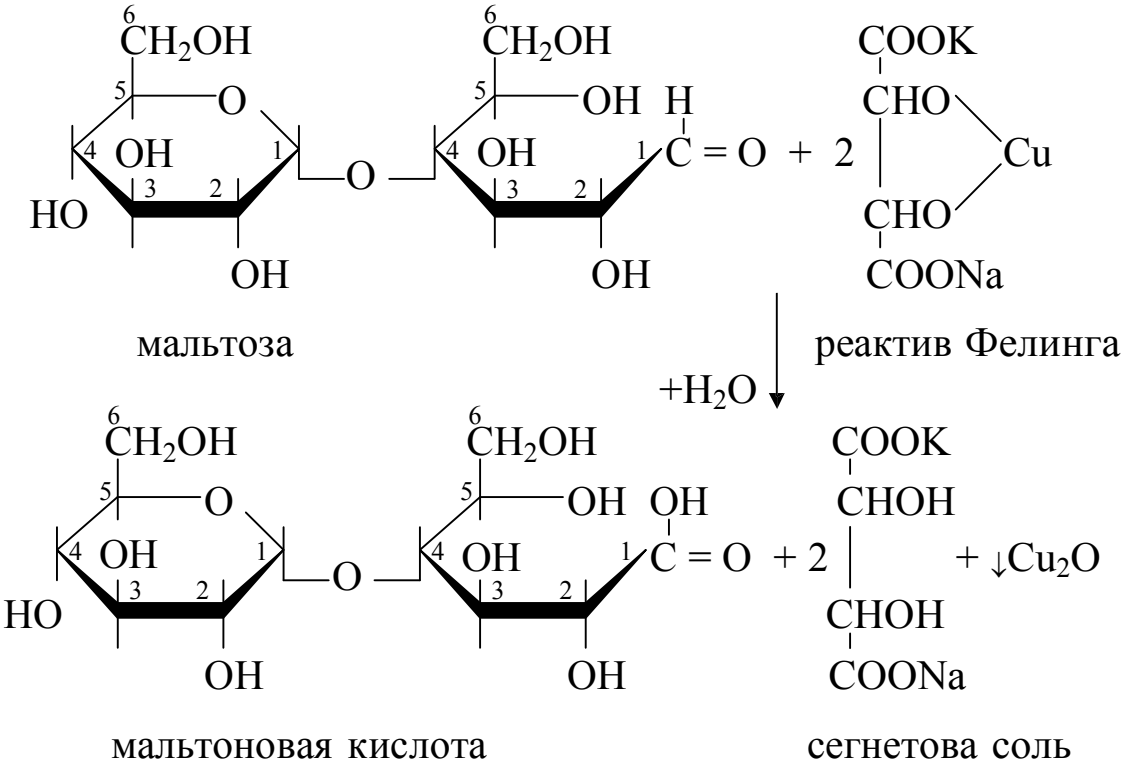
Реактивы: сахароза 5%-ный раствор, мальтоза 5%-ный раствор, лактоза 5%-ный раствор, фелингова жидкость.

Ход работы: в три пробирки налить 1-2 мл сахаров и равный объем раствора Фелинга. Пробирки со смесью нагревать на кипящей водяной бане или, не перегревая, в пламени спиртовки. В пробирках с мальтозой и лактозой очень скоро растворы меняет свой синий цвет на оранжево-желтый, и образуются оранжево-красный осадок оксида меди (I).

Мальтоза восстанавливает реактив Фелинга, потому что она находится в растворе в таутомерной форме (см. стр.203).

Имея альдегидную группу, мальтоза способна участвовать в восстановительных реакциях, характерных для альдегидной группы, сама же мальтоза окисляется до мальтоновой кислоты.

С лактозой реакция протекает аналогично. *Используя приведенную схему взаимодействия мальтозы с реактивом Фелинга, написать подобную для лактозы.*



Сахароза не может переходить в открытую карбонильную (альдегидную) форму, она не содержит свободного гликозидного гидроксила, и поэтому не взаимодействует с реактивом Фелинга. Сахароза относится к невосстанавливающим сахарам (см. стр.205).

Опыт 5. Гидролиз (инверсия) сахарозы

Реактивы: сахароза 2%-ный раствор, серная кислота 1:5, реактив Фелинга, гидроксид натрия 10%-ный раствор.

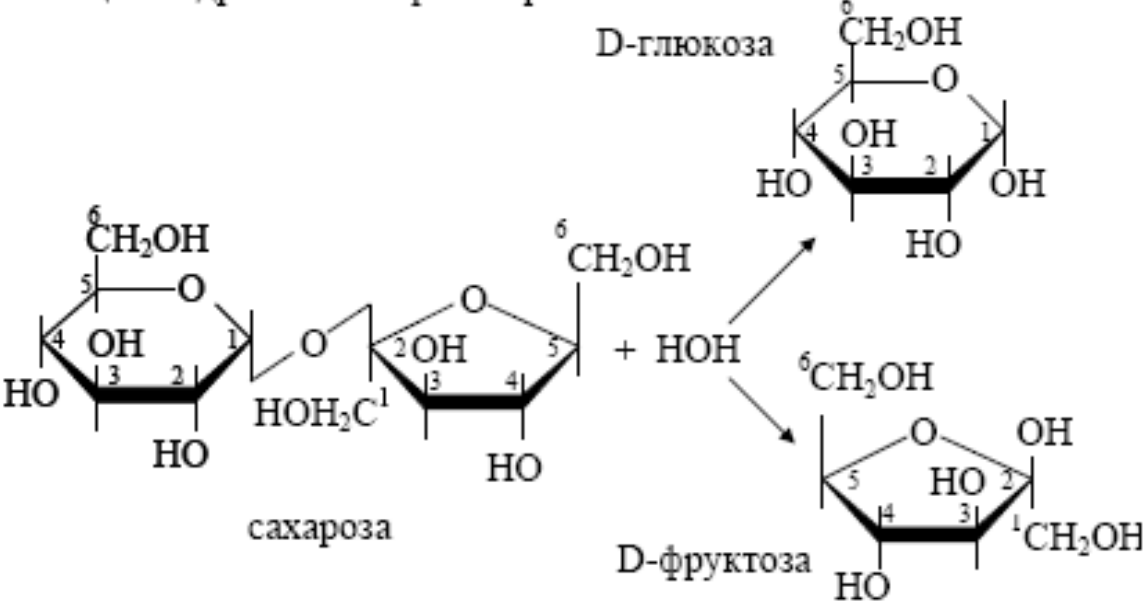
Ход работы: в две пробирки налить 1-2 мл сахарозы и только в одну из пробирок добавить равный объем серной кислоты. Пробирки со смесью прокипятить 1-2 мин. Содержимое каждой пробирки разделить на две части и *обнаружить глюкозу реактивом Фелинга* (см. опыт 2) после нейтрализации раствора (нейтрализацию проводить по индикатору, используя красный лакмус или универсальный индикатор со шкалой).

Фруктозу обнаружить реактивом Селиванова (см. опыт 4).

Отметить, что без добавления кислоты в раствор сахарозы гидролизу она не подвергается.

При гидролизе сахарозы образуются молекулы D-глюкозы и D-фруктозы, и это сопровождается обращением направления угла вращения – **инверсией**. Сахароза вращает плоскость поляризованного света вправо. При гидролизе **сахароза** превращается в смесь равных количеств глюкозы и фруктозы; а эта смесь вращает плоскость поляризованного света влево. Поэтому гидролиз сахароы получил название *инверсии* (т.е. изменение правого вращения на левый), а смесь глюкозы с фруктозой, образующаяся при гидролизе сахарозы - *инвертного* сахара.

Реакция гидролиза сахарозы протекает по схеме:



(При написании формулы сахарозы горизонтально нумерация атомов углерода во фруктофуранозе идет против часовой стрелки).

Опыт 6. Гидролиз крахмала серной кислотой

Реактивы: крахмальный клейстер 1%-ный раствор, серная кислота 1:5, реактив Фелинга, гидроксид натрия 10%-ный раствор, раствор йода (1г йода и 5 г KI на 100 мл воды).

Ход работы: в химический стакан налить 50 мл крахмала и 2 мл серной кислоты, смесь с помощью стеклянной палочки перемешать, взять йодную пробу. Для этого с помощью пипетки (или трубочки) отбирают ~ 1 мл смеси, помещают эту смесь в чистую пробирку, добавив в нее 1 каплю раствора йода. Пробирку с взятой пробой поставить в штатив.

Стакан с раствором крахмала нагреть до кипения (нагревают на закрытой электроплитке). Из кипящего раствора крахмала (нагрев должен быть умеренный, не перегревать) проводят отбор пробы через каждые 5 мин. Каждую взятую пробу помещают отдельно в чистую пробирку. Пробы берут до тех пор, пока окраска пробы не перестанет изменяться от йода. Составляют шкалу цветности гидролиза крахмала. При гидролизе крахмала образуются **продукты** его частичного расщепления – **декстрины,** которые образуют с йодом цветные комплексы. Гидролиз крахмала длится в условиях опыта ~ 30 минут.

После окончания взятия проб стакан с оставшимся раствором крахмала остудить, нейтрализовать щелочью и с помощью реактива Фелинга определить наличие глюкозы (см. опыт 2).

Опыт 7. Гидролиз крахмала под действием слюны

Реактивы: крахмальный клейстер 1%-ный раствор, слюна, реактив Фелинга, гидроксид натрия 10%-ный раствор, раствор йода.

Ход работы. Для опыта необходима свежая слюна: ополоснуть рот дистиллярованной водой, а затем набрать слюну в две пробирки объемом ~ 0,5 – 1 мл, разбавить слюну водой 1:5.

Одну пробирку с раствором слюны прокипятить в пламени спиртовки ~ 2мин., охладить. В пробирки со слюной (с кипяченой и некипяченой) добавить по 1 мл крахмала и 1 каплю раствора йода, растворы приобретают синее окрашивание.

Обе пробирки (сделать маркировку об обработке слюны- «кипяченная» и «некипяченая») быстро поместить в предварительно приготовленную водяную баню при 40^0С и наблюдать за изменением цвета раствора.

Раствор должен обесцветиться в одной из пробирок (из-за присутствия йода может быть слегка желтоватым), (какая маркировка пробирки, раствор которой обесцветился?), отметить время окончания опыта. По окончании опыта обнаружить образование глюкозы реактивом Фелинга, сравнить скорость гидролиза крахмала под действием слюны и кислоты.

Опыт 8. Растворение клетчатки в аммиачном растворе гидроксида меди (реактив Швейцера)

Реактивы: клетчатка (мелконарезанная фильтровальная бумага), реактив Швейцера, соляная кислота 1:1.

Ход работы. В пробирку поместить фильтровальную бумагу, слегка ее спрессовать, добавить 5-6 мл реактива Швейцера, смесь, слегка растирая стеклянной палочкой, перемешивать в течение 10-15 минут почти до полного растворения бумаги. Отфильтровать смесь через вату, к фильтрату добавить *по каплям* соляную кислоту до обесцвечивания раствора. Через 1-2 мин. выделяются хлопья клетчатки.

Клетчатка не растворима ни в воде, ни в органических растворителях, но образует 8-10% ный коллоидный раствор в реактиве Швейцера (аммиачный раствор гидроксида меди темно-синего цвета) при подкислении она вновь регенерируется.

Коллоидная суспензия, содержащая до 10% целлюлозы, получается при нагревании до 60^0-100^0C в 40%-ном растворе $ZnCI_2$. После фильтрования и прессования суспензии получают очень прочный материал, так называемая фибра.

Контроль усвоения темы «Углеводы»

1. Дать определение углеводов. Какая реакция лежит в основе классификации углеводов на простые и сложные?
2. Глюкоза как представитель моноз и как структурная единица биополимеров: крахмала и гликогена. Какие функциональные группы входят в состав глюкозы, качественные реакции на них.
3. Какие продукты образуются при восстановлении альдогексоз? Сорбит, его строение, получение, применение.
4. Как доказать, что глюкоза является многоатомным спиртом?
5. Что является критерием для отнесения углеводов к D или L-ряду?
6. Эпимеры, определение. Написать проекционные формулы моноз, эпимерных D – глюкозе и D – галактозе.
7. Какой атом углерода называется асимметрическим (хиральным)? Сколько асимметрических атомов углерода содержится в D- дезоксирибозе и D- фруктофуранозе?
8. Таутомерия как вид изомерии. Написать таутомерные формы (пиранозные) D – галактозы, D – фруктозы.

9. Что такое мутаротация, дать объяснение этому явлению на примере глюкозы.
10. Что называется инверсией? Поясните, почему гидролизованный раствор сахарозы называют инвертным сахаром?
11. По какому признаку дисахариды подразделяют на восстанавливающие и невосстанавливающие? Привести примеры.
12. Написать уравнение гидролиза мальтозы и лактозы, назвать продукты гидролиза.
13. Написать реакции окисления (в мягких условиях) и восстановления D– галактозы, назвать полученные продукты.
14. При гидролизе какого дисахарида образуется галактоза? Привести схему гидролиза этого дисахарида, отметить его биологическую роль.
15. Из каких разновидностей полисахаридов состоит крахмал, указать их сходство и отличие, их соотношение в крахмале.
16. Гликоген – животный крахмал, состав гликогена, сходство и отличие его от крахмала. Как он образуется в животном организме, где содержится, его биологическое значение.
17. Что обеспечивает устойчивость клетчатки и ее механическую прочность?
18. Как осуществляется ферментативный гидролиз крахмала?
19. Клетчатка (целлюлоза) относится к гомополисахарам. Нахождение клетчатки в природе. Указать какой моносахарид яв- ляется звеном цепи, гликозидные связи, разветвленность цепи.
20. Указать промежуточные продукты гидролиза крахмала, назвать их.

Лабораторная работа № 8
Тема**: Амиды кислот: мочевина**

Опыт 1. Образование солей мочевины с кислотами

а). Взаимодействие мочевины с азотной кислотой

Реактивы: мочевина 10%-ный раствор, концентрированная азотная кислота.

Ход работы: в пробирку налить ~ 1 мл раствора мочевины и (очень осторожно!) по каплям добавить ~ 0,5 мл азотной кислоты. На границе слоев двух жидкостей образуется белое кольцо кристалликов. При встряхивании реакционной смеси по всему объему образуется обильный белый осадок (охлаждение смеси ускоряет эффект), нерастворимый осадок – нитрат мочевины (см. стр. 233-234). Схема реакции:

$$H_2N - CO - NH_2 + HNO_3 \longrightarrow \downarrow H_2N - CO - NH_2 \cdot HNO_3$$

мочевина нитрат мочевины

б). Взаимодействие мочевины с щавелевой кислотой

Реактивы: мочевина 10%-ный раствор, насыщенный раствор щавелевой кислоты.

Ход работы: в пробирку налить ~ 1 мл раствора мочевины, добавить равный объем щавелевой кислоты. При встряхивании реакционной смеси через некоторое время появляется белый кристаллический осадок – оксалат мочевины (см. стр. 208-209).

Схема реакции:

$$H_2N - CO - NH_2 + 2\ H_2C_2O_4 \longrightarrow \downarrow O_4C_2H_2 \cdot H_2N - CO - NH_2 \cdot H_2C_2O_4$$

мочевина оксалат мочевины

Опыт 2. Разложение мочевины азотистой кислотой (работа выполняется в вытяжном шкафу!)

Реактивы: мочевина 10%-ный раствор, соляная кислота 10%-ный раствор, кристаллический нитрит натрия.

Ход работы: азотистая кислота - неустойчивое соединение, поэтому ее получают в момент проведения опыта из KNO_2:

$$KNO_2 + HCI = HNO_2 + KCI$$

В пробирку налить ~ 1- 2 мл раствора мочевины, добавить несколько кристалликов нитрита натрия и ~ 1 мл соляной кислоты. Реакция протекает энергично с выделением газа.

Более подробная схема реакции стр. 233.

$$H_2N - CO - NH_2 + 2HNO_2 \longrightarrow^{\uparrow} 2\,N_2 + CO_2 + 3H_2O$$

мочевина

Опыт 3. Разложение мочевины при гидролизе

Реактивы: мочевина 10%-ный раствор, известковая вода.

Ход работы: В пробирку налить ~ 1- 2 мл раствора мочевины, добавить ~ 2 мл известковой воды, смесь нагреть. Реакция протекает с выделением газа (какой это газ? – обнаружить по запаху), выделяющийся газ вызывает посинение красной лакмусовой бумажки (влажная лакмусовая бумажка закрепляется у выходного отверстия пробирки).

Мочевина гидролизуется под действием $Ca(OH)_2$, давая аммиак и угольную кислоту, которая разлагается на CO_2 и H_2O.

$$H_2N - C\,O - NH_2 + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,NH_3 + HO - C\,O - OH \rightarrow CO_2 \quad H_2O$$

мочевина

CO_2, реагируя с $Ca(OH)_2$, образуется нерастворимый осадок $CaCO_3$

Опыт 4. Разложение мочевины при нагревании

Реактивы: мочевина (порошок), гидроксид натрия 10%-ный раствор, гидроксид аммония 10%-ный раствор, сульфат меди 1%-ный раствор.

Ход работы: В пробирку поместить сухую мочевину (высота слоя ~0,5–1 см), нагреть мочевину до плавления (Тпл. 132^0C) и продолжать нагревать, пока расплав не затвердеет. Прокаливание твердой массы проводить до полного прекращения выделения аммиака: индикатор – красная лакмусовая бумажка, которая закрепляется у выходного отверстия пробирки, аммиак вызывает посинение красной лакмусовой бумажки.

После охлаждения пробирки на воздухе, к содержимому пробирки добавить ~ 1- 2 мл раствора щелочи, смесь встряхнуть, дать немного отстояться и слить жидкость в другую пробирку. Добавить к раствору 1 каплю сульфата меди, раствор приобретает *розовато-фиолетовоке окрашивание* - качественная реакция на амидную группу **– C O – N H –**.

Примечание: избыток сульфата меди вреден, так как вызывает синее окрашивание раствора и маскирует характерную розовую окраску.

К нерастворившемуся остатку добавить 1 мл воды и кипятить смесь 1-2 мин., охладить. Затем добавить 1 мл гидроксида аммония и 1 каплю сульфата меди – образуется сиреневого цвета осадок комплексной медной соли циануровой кислоты.

Лабораторная работа №9

Тема: **Аминокислоты. Белки**

Особенность химии аминокислот и белков заключается в наличии многочисленных качественных (цветных) реакций, составляющих в свое время основу химического анализа белков.

В настоящее время, когда исследование проводится с помощью физико-химических методов, многие качественные реакции все же сохраняют свое значение, а некоторые применяются для обнаружения аминокислот при хроматографическом анализе.

Качественное обнаружение белков основано на двух типах реакций: а) по пептидным связям белковой молекулы;

б) по аминокислотным радикалам в ее структуре.

Все они на вполне очевидном основании называются *цветными реакциями.*

Опыт 1. Обнаружение пептидных связей в белках (биуретовая реакция)

Реактивы: яичный белок (1%-ный раствор), 10%-ный раствор NaOH , 10%-ный раствор $CuSO_4$.

Ход работы: В пробирку налить 5 капель 1%-ного раствора яичного белка, 5 капель 10%-ного раствора NaOH и 1 каплю 10%-ного раствора $CuSO_4$. Появляется ***красно-фиолетовое*** (или ***сине-фиолетовое***) окрашивание.

В щелочном растворе при добавлении сульфата меди такие вещества как биурет, пептиды и белки образуют комплексные соли, окрашенные в ***фиолетовый*** *цвет. Эта реакция обусловлена наличием пептидной связи –****NH–CO*** *–*

При *малой* концентрации белка в растворе биуретовую реакцию проводят следующим образом. В пробирку налить 20 капель 10%-ного раствора NaOH , добавить 1-2 капли 1%-ного раствора $CuSO_4$ и перемешать. Затем, по стенке пробирки осторожно опустить разбавленный раствор белка, не допуская его смешивания со щелочным раствором $CuSO_4$. На границе двух слоев жидкости образуется фиолетовое кольцо.

Опыт 2. Нингидриновая реакция на α-аминокислоты

Нингидриновая реакция является одной из старейших (1910), но широко применяемых до настоящего времени, цветных реакций на α-аминокислоты. Тем не менее природа всех образующихся окрашенных продуктов до сих пор окончательно не установлена.

Реакция основана на взаимодействии аминогруппы свободных аминокислот и аминных групп белковой молекулы с нингидрином. При нагревании α-аминокислот с нингидрином появляется синее окрашивание. Это объясняется тем, что при взаимодействии с нингидрином α-аминокислоты окисляются и распадаются с образованием аммиака, альдегида и угольной кислоты. Нингидрин восстанавливается и конденсируется с другой частицей нингидрина и аммиаком. В результате образуется сложное соединение мурексидного строения, окрашенное в ***синий цвет*** (*пролин и оксипролин* реагируют с нингидрином с образованием с образованием ***желтой окраски***).

При проведении этой реакции в органическом растворителе (ацетоне, этаноле и т.д.) наблюдается различная окраска раствора (голубая, фиолетовая, красная и т.д.) в зависимости от природы радикала исходной α- аминокислоты

Реактивы: 0,1%-ный раствор глицина; 0,1%-ный раствор нингидрина.

Ход работы: Налить в пробирку 5 капель 0,1%-ного раствора глицина и 2-3 капли 0,1%-ного раствора нингидрина. Содержимое пробирки нагреть до кипения. Через 1-2 мин. появляется розовое, красное, а затем синее окрашивание. При стоянии интенсивность окраски увеличивается.

Однако эта реакция неспецифична, так как окрашенные продукты с нингидрином дают не только α-аминокислоты (как многие ошибочно считают), но и β-аминокислоты, а также ам- миак, первичные и вторичные амины, мочевина, белки и ряд других соединений, содержащих аминогруппу.

Опыт 3. Ксантопротеиновая реакция

При нагревании большинства растворов белков с концентрированной азотной кислотой жидкость окрашивается в ***лимонно-желтый цвет,*** переходящий при подщелачивании в ***оранжевый*** цвет. Ксантопротеиновая реакция (греч. «*ксантос*» - желтый) дает возможность обнаруживать присутствие в молекуле белка циклических аминокислот – ***фенилаланина, тирозина и триптофана***.

Реакцию обусловливают находящиеся в молекуле белков названные выше аминокислоты, ароматические кольца которых подвергаются нитрованию, в результате образуются нитропроизводные белков, окрашенные в желтый цвет. Последние при добавлении щелочи превращаются в соли хиноидной структуры, окрашенные в оранжевый цвет.

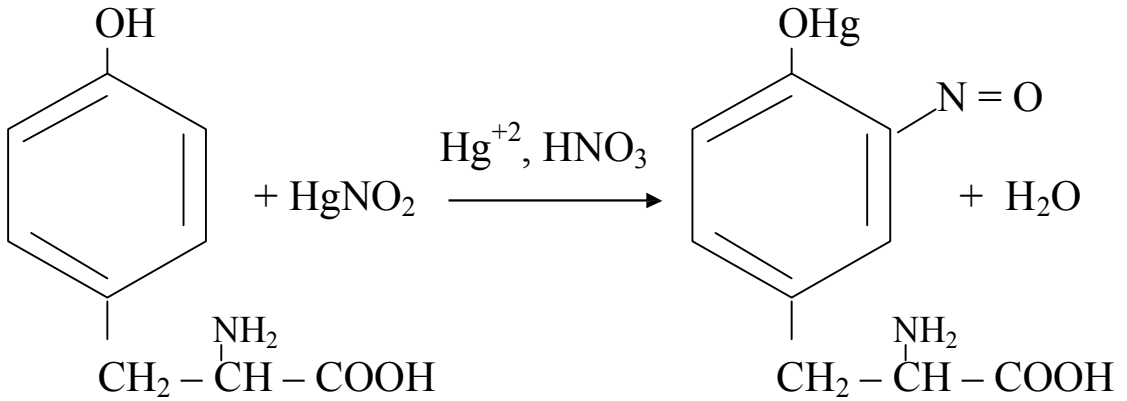
Белки, в которых циклические аминокислоты отсутствуют, не дают ксантопротеиновой реакции (например, желатин).

Реактивы: 0,1%-ный раствора фенилаланина (можно использовать 0,1%-ный раствор тирозина или триптофана), HNO_3 конц., NH_4OH конц. (или 30%-ный раствор NaOH), яичный белок (1%-ный раствор).

Ход работы: В пробирку налить 5 капель 0,1%-ного раствора фенилаланина (можно использовать 0,1%-ный раствор тирозина или 0,1%-ный раствор триптофана), добавить 2-3 капли концентрированной HNO_3 и нагреть. Жидкость окрашивается в ***лимонно-желтый*** цвет. Раствор охладить, добавить 10 капель концентрированного раствора NH_4OH (или 30%-ного раствора NaOH). При этом желтая окраска переходит в ***оранжевую.*** Если для реакции взят раствор белка (2 мл), то после добавления концентрированной HNO_3 (5-10 капель) появляется осадок, который при нагревании окрашивается в желтый цвет, после добавления NH_4OH, или NaOH, - в оранжевый цвет.

Опыт 4. Реакция на тирозин

Реакция обусловлена наличием в молекуле белка аминокислоты тирозин, имеющей в своем составе *фенольную группу*, которая при нагревании с реактивом Миллона (смесь нитратов и нитритов ртути, растворенных в концентрированной азотной кислоте) дает осадок *красного цвета.* В результате реакции образуется нитрозотирозин, который при нагревании, присоединяя ртуть, превращается в ртутную соль ***красного*** цвета.



тирозин ртутное соединение тирозина

Почти все белки дают миллоновую реакцию, так как в их состав входит аминокислота тирозин.

Реактивы: яичный белок (1%-ный раствор), Реактив Миллона.

Ход работы: В пробирку налить 2 мл раствора белка и 6-8 капель реактива Миллона и медленно нагреть. Вначале появляется белый осадок, который при нагревании окрашивается в кирпично- красный цвет. Надо избегать избытка реактива Миллона, так как HNO_3 может дать желтое окрашивание (ксантопротеиновая реак- ция), маскирующее реакцию на тирозин.

Опыт 5. Реакция на триптофан (реакция Шульца-Распайля

Реактивы: 0,1%-ный раствор триптофана, 10%-ный раствор сахарозы, H_2SO_4 конц.

Ход работы: В пробирку налить 5 капель 0,1%-ного раствора триптофана, добавить каплю 10%-ного раствора сахарозы и осторожно по стенке пробирки добавить равный объем концентрированной H_2SO_4. На границе двух жидкостей образуется ***вишнево-красное кольцо***. В кипящей водяной бане окраска образуется быстрее.

Сущность реакции сводится к тому, что под влиянием H_2SO_4 происходит гидролиз сахарозы до моносахаридов, которые обезвоживаются, превращаясь в оксиметилфурфурол. Триптофан, реагируя с оксиметилфурфуролом, дает комплекс, окрашенный в **вишнево-красный** цвет.

Опыт 6. Реакция на серосодержащие аминокислоты

В состав молекул большинства белков входят серосодержащие аминокислоты – цистеин, цистин и метионин. При нагревании со щелочью от этих аминокислот отщепляется сера в виде ***сероводорода***, который обнаруживают в реакции с ацетатом свинца. Метионин более устойчив и при слабом щелочном гидролизе не разрушается. Протекание реакции можно представить следующими уравнениями:

$$Na_2S + (CH_3 - COO)_2Pb \rightarrow 2\,CH_3 - COONa + \downarrow PbS$$

Интенсивность окраски зависит от количества серосодержащих аминокислот в белке и от концентрации белка в растворе.

Реактивы: 0,1%-ный раствор цистеина или метионина, 30%-ный раствора NaOH, 5%-ный раствора ацетата свинца(II), белок яйца неразбавленный.

Ход работы: В пробирку налить 5 капель 0,1%-ного раствора цистеина или метионина, 5 капель 30%-ного раствора NaOH и одну каплю 5%-ного раствора ацетата свинца. При длительном нагревании жидкость буреет и выпадает ***черный осадок*** сульфида свинца(II).

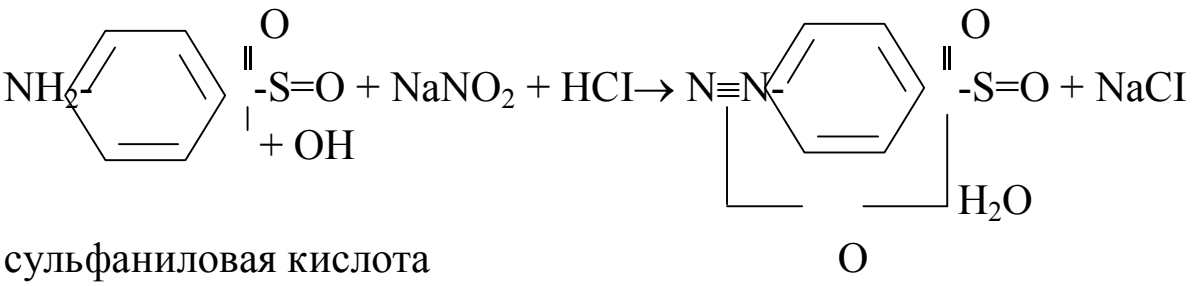
Для анализа белка в пробирку налить 1-2 мл белка (белок яйца неразбавленный), добавить равный объем 20%-ного раствора NaOH и 1-2 капли 0,5%-ного раствора ацетата свинца. Наблюдается постепенное потемнение раствора.

Опыт 7. Диазореакции на тирозин, триптофан и гистидин

При добавлении диазореактива к щелочному раствору гистидина или тирозина раствор приобретает ***оранжево-красное*** окрашивание. Окраска зависит от образования азосоединений с остатками аминокислот – тирозина, триптофана и гистидина, которые входят в состав белковой молекулы. Реакция обусловлена тем, что гистидин и тирозин, реагируя с диазобензолсульфокислотой, образует азокраситель ***красного*** цвета.

Диазореакция используется для количественного и качественного определения тирозина и гистидина в белковых молекулах.

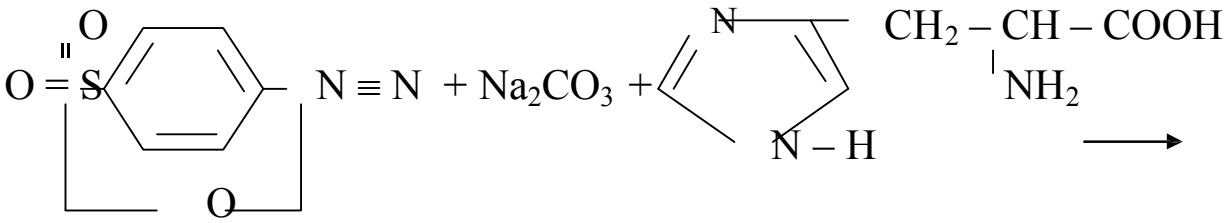
Диазобензолсульфокислота–очень неустойчивое соединение и при стоянии разрушается, поэтому диазотирование сульфанило- вой кислоты лучше производить *ex tempote* и на холоду. Схема ре- акции:



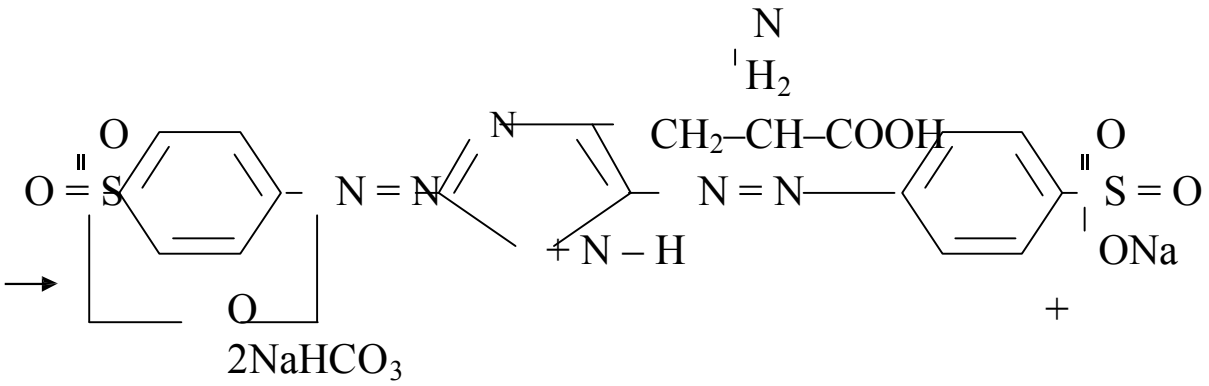
сульфаниловая кислота

диазобензолсульфоновая кислота

Образование азокрасителя с гистидином можно представить следующей схемой



диазобензолсульфокислота гистидин



краситель красного цвета

Реактивы: раствор сульфаниловой кислоты в 2%-ной соляной ки слоте (реактив готовят растворением 0,9 г сульфаниловой кислоты в 9 мл концентрированной соляной кислоты и доводят водой до 100 мл; этот раствор может храниться длительное время), 5%-ный раствор $NaNO_2$, раствор Na_2CO_3, 0,1%-ный раствор гистидина. ***Ход работы***: В пробирку налить 3 капли раствора сульфаниловой кислоты в 2%-ной соляной кислоте, добавить 3 капли 5%-ного раствора $NaNO_2$ и 4 капли раствора Na_2CO_3. Содержимое пробир- ки перемешать. К полученному диазореактиву прибавить 5 капель 0,1%-ного раствора гистидина. Жидкость окрашивается в ***красный цвет.*** Анализ в таком же соотношении проводится и для тирозина, раствор окрашивается в ***оранжево-красный*** цвет.

Контроль усвоения темы «Амиды кислот: мочевина. Аминокислоты».

1. Какие соединения называются амидами кислот? В чем различие между амидами кислот и аминокислотами? Написать формулы следующих соединений: амид пропионовой кислоты, амид масляной кислоты, α - аминомасляная кислота; β- аминомасляная кислота.
2. Написать уравнение реакции образования соли: а) из мочевины и щавелевой кислоты, мочевины и азотной кислоты.
3. Строение мочевины, биологическое значение, применение в сельском хозяйстве, промышленный способ ее получения.
4. Гидролиз мочевины, условия проведения гидролиза. Продукты гидролиза мочевины.
5. Написать уравнение взаимодействия мочевины с азотистой кислотой, назвать продукты реакции.
6. Каждая аминокислота имеет свою изоэлектрическую точку. Объяснить, что такое изоэлектрическая точка, изоэлектрическая среда, биполярный ион.
7. Назвать ароматические аминокислоты, написать структурные формулы, указать незаменимую кислоту.
8. В тканях животных и растений аминокислоты сравнительно легко подвергаются декарбоксилированию с образованием аминов. Показать этот процесс на примере декарбоксилирования триптофана.
9. Протеиногенные аминокислоты вступают в реакцию поликонденсации с образованием пептидов. Написать схему образования трипептида из молекулы аланина, молекулы лизина и молекулы серина. Назвать трипептид.
10. Что такое дипептид? Написать уравнения реакции получения дипептида из триптофана и аспарагиновой кислоты.

11. Белок – высокомолекулярное соединение (биополимер). Существует первичная, вторичная, третичная и четвертичная структура белка. Первичная структура белка, определение, образование.
12. Вторичная структура белка, типы вторичной структуры белка, как они изображаются.
13. В лабораторных условиях под действием азотистой кислоты происходит дезаминирование α-аминокислот, они превращаются в соответствующие α-гидроксикислоты с выделением газообразного азота. Написать схему этого процесса на примере аспарагиновой кислоты, назвать продукт реакции.

ОСНОВНЫЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ И ОФОРМЛЕНИЮ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ

Приступать к выполнению контрольной работы можно лишь после изучения дисциплины в соответствии с программой. Необходимо помнить, что программа дисциплины единая для студентов соответствующего направления подготовки независимо от форм обучения.

- контрольная работа является критерием подготовки студента-заочника к экзаменационной сессии, поэтому лишь **самостоятельное** выполнение контрольной работы является залогом успешной сдачи экзамена по дисциплине;
- выберите свой вариант контрольной работы в соответствии с последней цифрой номера зачетной книжки;
- обратите внимание: **нумерация заданий - по разделам;**
- на вопросы, изложенные в заданиях (полная запись вопроса обязательна), следует отвечать по существу, не переписывая многостраничных текстов из книг;
- одинаково недопустимы как только текстовые ответы без формул и уравнений реакций, так и ответы в виде формул и уравнений без текста;
- задания составлены таким образом, что они соответствуют основным разделам программы, поэтому рекомендуется выполнять контрольную работу поэтапно, по

мере изучения разделов;

- студентам, не имеющим достаточного уровня подготовки по химии в объеме средней школы, рекомендуется предварительно изучить указанный курс по пособиям для поступающих в вузы;
- в конце работы необходимо указать использованную литературу, проставить дату выполнения работы;
- наиболее сложные для Вас задания можно выполнить в период сессии на основе лекций или консультаций преподавателя;
- работа представляется на кафедру для проверки не позднее, чем за пять дней до экзамена;
- на титульном листе (образец дается методистом заочного обучения) необходимо обязательно указать номер зачетной книжки.

ТАБЛИЦА ЗАДАНИЙ ДЛЯ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ

Последняя цифра номера зачетной книжки	Номера заданий
0	1,1; 2.2; 3.10; 4.16; 5.12; 6.1; 7.1; 8.8; 9.12; 10,8; 11.20; 12.15; 13.16; 14.10;
1	1,4; 2.3; 3.9; 4.2; 5.13; 6.10; 7.2; 8.4; 9.13; 10,4; 11.9; 12.9; 13.2; 14.13;
2	1,5; 2.4; 3.8; 4.3; 5.14; 6.3; 7.4; 8.7; 9.4; 10.3; 11.2; 12.2; 12.12; 13.14; 14.4;
3	1,6; 2.1; 3.7; 4.19; 5.15; 6.4; 7.5; 8.3; 9.3; 10,6; 11.7; 12.7; 12.12; 13.4; 14,7;
4	1,7; 2.6; 3.6; 4.5; 5.16; 6.5; 7.6; 8.2; 10,7; 11.6; 12.6; 13.5; 14.6; 14.16;
5	1,9; 2.7; 3.5; 4.11; 5.1; 6.8; 7.7; 8.10; 9.1; 10,9; 11.5; 12.15; 13.6; 14.18;
6	1,10; 2.8; 3.4; 4.7; 5.2; 6.16; 7.9; 8.9; 9.8; 10,10; 11.4; 2.4; 13.7; 14.2;
7	1,11; 2.10; 3.3; 4.8; 5.3; 6.17; 7.10; 8.6; 9.9; 10,11; 11.3; 12.3; 13.8; 14.20;
8	1.23; 2.14; 3.2; 4.14; 5.4; 6.18; 7.12; 8.5; 9.10; 10,16; 1.12; 2.9; 13.20; 14.21;
9	1,17; 2.9; 3.1; 4.15; 5.5; 6.19; 7.8; 8.1; 9.11; 10.19; 11.11; 12.1; 13.10; 14.5;

ЗАДАНИЯ ДЛЯ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ

Раздел 1. Важнейшие химические понятия и законы

1.1 Основные этапы развития атомно-молекулярного учения в химии. Дайте определение основным понятиям: атом, молекула, относительная атомная и относительная молекулярная масса, моль, молярная масса.

1.2. Закон сохранения массы веществ М.В. Ломоносова, его значение в химии. Взаимосвязь между массой и энергией по А.Эйнштейну.

1.3. Закон постоянства состава. Дальтониды. Бертоллиды. Приведите примеры.

1.4. Дайте определение эквивалента простого вещества; эквивалента сложного вещества. Рассчитайте молярные массы эквивалентов следующих веществ: алюминий; гидроксид кальция; ортофосфорная кислота, сульфат хрома (III).

1.5. Закон Авогадро. Следствие из закона Авогадро. Какой объем при нормальных условиях занимают: а) кислород массой 4 грамма: аммиак массой 51 грамм ?

1.6. Число Авогадро. Сколько молекул содержится в 3 мл водорода при нормальных условиях? Сколько ионов натрия содержится в 10 граммах гидроксида натрия?

1.7. Число Авогадро. В каком количестве (моль) вещества сульфата калия содержится: а) $3{,}01 \times 10^{23}$ атомов кислорода; б) $3{,}01 \times 10^{23}$ атомов калия; в) 16 граммов серы?

1.8. Дайте определение эквивалента простого вещества; сложного вещества. Рассчитайте молярные массы эквивалентов

следующих веществ: гидроксид железа (III)**;** серная кислота; барий; нитрат алюминия.

1.9. Фосфор образует два различных по составу хлорида: PCl_3 и PCl_5. Эквивалент какого элемента сохраняется в этих соединениях постоянным: фосфора или хлора? Ответ обоснуйте.

1.10. Выберите правильные значения эквивалентных объемов кислорода и водорода при нормальных условиях: а) 11,2 л O_2 и 22,4 л H_2; б) 11,2 л O_2 и 11,2 л H_2; в) 5,6 л O_2 и 11,2 л H_2. Ответ обоснуйте.

1.11. Одинакова ли молярная масса эквивалента железа в соединениях $FeSO_4$ и $Fe_2(SO_4)_3$? Ответ обоснуйте расчетами.

Рассчитайте молярные массы эквивалента следующих соединений: оксид углерода (IV); угольная кислота; карбонат хрома(III); гидроксид хрома(III).

1.12. Рассчитайте молярные массы эквивалента следующих соединений: ортофосфорная кислота; ортофосфат бария; оксид фосфора(V), гидроксид бария.

1.13. Определить молярные массы эквивалентов металла и серы, если 3,24 г металла образуют 3,48 г оксида и 3,72 г сульфида.

1.14. Вычислить молярную массу эквивалента элемента, оксид которого содержит 22,2% кислорода.

1.15. Вычислить атомную массу двухвалентного металла и определить, какой это металл, если 8,34 г металла окисляются 0,680 л кислорода (н.у.).

1.16. Для растворения 16,8 г металла потребовалось 14,7 г

серной кислоты. Определить молярную массу эквивалента металла и объем выделившегося водорода (н.у.).

1.17. Какой объем кислорода (н.у.) потребуется для реакции с 15 г элемента, молярная масса эквивалента которого равна 3 г/моль-экв?

1.18. Вычислить массовую долю металла в его оксиде, если молярная масса эквивалента металла равна 56,2 г/моль-экв.

1.19. При нормальных условиях 1 г воздуха занимает объем 773 мл. Какой объем займет та же масса воздуха при 0^0С и давлении, равном 93,3 кПа (700 мм рт. ст.)?

1.20. Давление газа в закрытом сосуде при 12^0С равно 100 кПа (750 мм рт. ст.). Каким станет давление газа, если нагреть сосуд до 30^0С?

1.21. При 7^0С давление газа в закрытом сосуде равно 96,0 кПа. Каким станет давление, если охладить сосуд до -33^0С?

1.22. При давлении 98,7 кПа и температуре 91^0С некоторое количество газа занимает объем 680 мл. Найти объем газа при нормальных условиях.

1.23. Какие условия называют нормальными? Рассчитайте, сколько литров кислорода, измеренного при нормальных условиях, образуется при разложении 2 моль бертолетовой соли $KClO_3$ с образованием KCl и O_2?

Раздел 2. Строение атома. Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева

2.1. Охарактеризуйте состав атома (количество протонов, нейтронов, электронов) и напишите полные электронные форму-

лы атомов следующих элементов: углерод; хлор; мышьяк; молибден; свинец. Укажите номер внешнего электронного слоя для каждого из указанных атомов элементов, число электронов во внешнем слое.

2.2. Взаимосвязь между строением атома и структурой Периодической системы химических элементов Д.И.Менделеева. На что указывают: а) порядковый номер элемента; б) номер периода, в котором находится элемент? Чем определяется число элементов в том или ином периоде? Элементы каких семейств (s-, p-, d-, f-элементы) начинают и какие - завершают любой период?

2.3. Какие элементы (исходя из классификации s-, p-, d-, f-элементы) образуют главные и какие – побочные подгруппы? В чем принципиальная разница в заполнении внешнего и предвнешнего электронных слоев между элементами главных и побочных подгрупп? Как это сказывается на свойствах элементов?

2.4. Что такое относительная электроотрицательность атомов элементов? Как изменяется эта характеристика по периодам и по группам у элементов главных подгрупп? Расположите элементы в порядке убывания относительной электроотрицательности: фосфор, хлор, кислород, мышьяк, натрий, магний.

2.5. Охарактеризуйте состав атома (количество протонов, нейтронов, электронов) и напишите полные электронные формулы следующих элементов: кислород, фосфор, титан, сурьма, висмут. Укажите номер внешнего электронного слоя для каждого из указанных элементов, число электронов во внешнем слое.

2.6. Что является основой для разделения элементов на ме-

таллы и неметаллы? Охарактеризуйте положение металлов в периодической системе элементов Д.И.Менделеева. Какие металлы являются наиболее активными? Почему?

2.7. Что называется окислителем? Как изменяются окислительные свойства в периодах и группах у атомов элементов главных подгрупп? Атомы каких элементов проявляют наиболее выраженные окислительные свойства?

2.8. Что называется восстановителем? Как изменяются восстановительные свойства в периодах и группах у атомов элементов главных подгрупп? Атомы каких элементов проявляют наиболее выраженные восстановительные свойства свойства?

2.9. Какие важнейшие частицы входят в состав ядра атома? Укажите их характеристики (заряд, масса). Что такое изотопы? Какие изотопы называются радиоактивными? Почему у элементов конца периодической системы (начиная с какого элемента?) все изотопы радиоактивные? Применение изотопов в биологии.

2.10. Охарактеризуйте по положению в периодической системе элементы главной подгруппы VII группы периодической системы на примере хлора (электронное строение, возможные степени окисления, водородные и кислородные соединения, их свойства). В чем заключаются и чем объясняются особенности свойств фтора?

2.11. Охарактеризуйте по положению в периодической системе элементы главной подгруппы VI группы периодической системы на примере серы (электронное строение, возможные степени окисления, водородные и кислородные соединения, их

свойства). В чем заключаются и чем объясняются особенности свойств кислорода?

2.12. Охарактеризуйте по положению в периодической системе элементы главной подгруппы V группы периодической системы на примере фосфора (электронное строение, возможные степени окисления, водородные и кислородные соединения, их свойства). В чем заключаются и чем объясняются особенности свойств азота?

2.13. Охарактеризуйте по положению в периодической системе элементы главной подгруппы VI группы периодической системы на примере углерода (электронное строение, возможные степени окисления, водородные и кислородные соединения, их свойства). В чем заключаются и чем объясняются особенности и многообразие свойств соединений углерода?

2.14. Что такое относительная электроотрицательность атомов элементов? Как изменяется эта характеристика у атомов элементов главных и побочных подгрупп? Расположите элементы в порядке убывания относительной электроотрицательности: кальций, бром, фтор, фосфор, калий.

2.15. Охарактеризуйте состав атома (количество протонов, нейтронов, электронов) и напишите полные электронные формулы следующих элементов: азот; ванадий; селен; йод; висмут. Укажите номер внешнего электронного слоя для каждого из указанных элементов, число электронов во внешнем слое.

Раздел 3. Основы термодинамики химических процессов

3.1. Рассчитайте количество вещества кислорода, необходимое для получения 1000 кДж теплоты по реакции в стандартных условиях: $2NO_{(г)} + O_{2(г)} = 2NO_{2(г)}$, с учетом, что

$\Delta H^0_{обр}(NO_{(г)}) = 90{,}3$ кДж/моль; $\Delta H^0_{обр}(NO_{2(г)}) = 33{,}5$ кДж/моль.

3.2. Водяной газ представляет собой смесь равных объемов водорода и оксида углерода(II). Рассчитайте количество теплоты, выделяющейся при сжигании 112 л водяного газа, взятого при нормальных условиях.

3.3. Зависит ли тепловой эффект реакции от присутствия в системе катализаторов? Ответ обоснуйте.

3.4. Объясните, почему процессы растворения веществ в воде могут самопроизвольно протекать как с эндотермическим, так и с экзотермическим эффектом?

3.5. Вычислить значение ΔH^0_{298} для протекающих в организме реакций окисления глюкозы:

а) $C_6H_{12}O_{6(к)} = 2C_2H_5OH_{(ж)} + 2CO_{2(г)}$

б) $C_6H_{12}O_{6(к)} = 6O_{2(г)} + 6CO_{2(г)} + 6H2O_{(ж)}$,

с учетом, что

$\Delta H^0_{обр}(C_6H_{12}O_{6(к)}) = 1273$ кДж/моль;

$\Delta H^0_{обр}(C_2H_5OH_{(ж)}) = -277{,}6$ кДж/моль;

$\Delta H^0_{обр}(CO_{2(г)}) = -393{,}5$ кДж/моль;

$\Delta H^0_{обр}(H2O_{(ж)}) = -285{,}8$ кДж/моль.

Какая из этих реакций поставляет организму больше энер-

гии?

3.6. На качественном уровне (не производя вычислений) обоснуйте знак ΔS^0 следующих процессов:

а) $2CO_{2\,(к)} = 2CO_{2\,(г)}$

б) $2NH_{3\,(г)} = N_{2\,(г)} + 3H_{2(г)}$

в) $2NO_{(г)} + O_{2\,(г)} = 2NO_{2\,(г)}$

3.7. Почему при низких температурах критерием, определяющим направление самопроизвольного протекания реакции, может служить знак ΔH^0, а при высоких температурах таким критерием является знак ΔS^0?

3.8. Обоснуйте, каков знак ΔG процесса таяния льда при температуре 263 К: а) $\Delta G < 0$; б) $\Delta G = 0$; в) $\Delta G > 0$.

3.9. Сожжены с образованием $H_2O_{(г)}$ равные объемы водорода и ацетилена, взятые при одинаковых условиях. В каком случае выделится больше теплоты? Во сколько раз?

$\Delta H^0_{обр}(CO_{2\,(г)}) = -393{,}5$ кДж/моль;

$\Delta H^0_{обр}(H2O_{\,(г)}) = -241{,}8$ кДж/моль.

$\Delta H^0_{обр}(C_2H_{2\,(г)}) = 226{,}8$ кДж/моль;

3.10. Какие из перечисленных оксидов могут быть восстановлены алюминием при 298 К: CuO, FeO, CaO, Cr_2O_3, SnO_2. Ответ подтвердите расчетами.

3.11. Какие из следующих термодинамических функций относятся к функциям состояния системы: теплота, энтальпия, энтропия, работа расширения газа, свободная энергия Гиббса?

3.12. При образовании 1 моля газообразного HF из простых веществ выделилось 270,7 кДж теплоты. Чему равна стандартная

энтальпия образования фтороводорода?

3.13. Вычислить изменение стандартной энтальпии следующих реакций:

а) $C_2H_6(г) + 3{,}5\ O_2(г) = 2CO_2(г) + 3H_2O(ж)$

б) $C_2H_5OH(ж) + 3O_2(г) + 2CO_2(г) + 3H_2O(ж)$

3.14. В смеси, состоящей из 22,4 л фтора и 44,8 л водорода, произошла реакция. Определить изменение стандартной энтальпии реакции.

3.15. Указать знак изменения энтропии в процессах:

а) сгорание водорода;

б) разложение воды на водород и кислород;

и знак изменения энтропии в следующих реакциях:

а) $NH_3(г) + HCl(г) = NH_4Cl(тв)$

б) $COCl_2(г) = CO(г) + Cl_2(г)$

в) $PCl_3(г) + Cl_2(г) = PCl_5(г)$

г) $N_2(г) + 3H_2(г) = 2NH_3(г)$

3.16. Для какого состояния систем справедливо соотношение $\Delta H = T \cdot \Delta S$? Для каких реакций это соотношение невыполнимо ни при каких условиях?

3.17. Возможно ли при стандартных условиях (298 К) самопроизвольное протекание реакции

$H_2(г) + Cl_2(г) = 2HCl(г)$, если ΔHр-ции = − 185 кДж/моль и

ΔSр-ции= 20 Дж/(моль·К).

3.18. Вычислить величину изменения стандартной энергии Гиббса и определить возможность самопроизвольного протекания реакции

Fe_2O_3(тв) + H_2(г) = 2Fe(тв) + 3H_2O(г) при температурах 300 К и 800 К.

3.19. Сформулировать условия самопроизвольного протекания реакций, сопровождающихся:

а) увеличением энтропии и энтальпии;

б) уменьшением энтальпии и энтропии;

в) увеличением энтропии и уменьшением энтальпии;

г) уменьшением энтропии и увеличением энтальпии

Раздел 4. Скорость химической реакции. Химическое равновесие

4.1. Как зависит скорость химической реакции от концентраций реагирующих веществ? Рассчитайте, во сколько раз увеличится скорость реакции взаимодействие серной кислоты с гидроксидом натрия при увеличении концентраций обоих реагирующих веществ в 2 раза.

4.2. Окисление аммиака идёт по уравнению:

$2NH_{3\,(Г)} + 2O_{2(Г)} = N_2O_{(Г)} + 3H_2O_{(Г)}$

Записать математическое выражение зависимости скорости этой реакции от концентраций реагирующих веществ. Рассчитать, как изменится скорость данной реакции при уменьшении концентрации кислорода в 5 раз.

4.3. Как изменится скорость реакции $2NO_{(г)} + O_{2\,(г)} \rightarrow 2\,NO_{2\,(г)}$, если а) увеличить давление в системе в 2 раза,

б) уменьшить объем системы в 2 раза,

в) повысить концентрацию NO в 2 раза,

г) повысить концентрацию O_2 в 2 раза?

4.4. Как зависит скорость химической реакции от температуры? Как изменится скорость некоторой химической реакции при увеличении температуры от 40°С до 70°С, если температурный коэффициент реакции γ имеет значение:

а) $\gamma = 2$; б) $\gamma = 3$; в) $\gamma = 4$.

4.5. При увеличении температуры на 80^0 скорость реакции возросла в 256 раз. Рассчитать температурный коэффициент скорости данной химической реакции.

4.6. Какие из вышеперечисленных реакций гомогенные, какие – гетерогенные?

а) $2CO_{(г)} + O_{2\,(г)} \rightarrow 2CO_{2(г)}$ б) $CH_{4\,(г)} + 2O_{2\,(г)} \rightarrow CO_{2\,(г)} + 2H_2O_{(г)}$

в) $CaCO_{3(тв)} \rightarrow CaO_{(тв)} + CO_{2(г)}$ г) $C_{(тв.)} + CO_{2(г)} \rightarrow 2CO_{(г)}$

Написать уравнения, характеризующие зависимость скорости данных химических реакций от концентраций реагирующих веществ.

4.7. Константа скорости реакции $A + 2B \rightarrow AB_2$ равна $2 \cdot 10^{-3}$ л/моль·сек; определить скорость реакции в начальный момент, если концентрация вещества А, равная концентрации вещества В, составляет 0,4 моль/л; определить скорость через некоторое время τ, если к этому времени образовалось 0,1 моль/л AB_2.

4.8. Кинетическое уравнение химической реакции имеет вид $\upsilon = k \cdot C_A \cdot C_B$. Как изменится скорость реакции при увеличении концентраций веществ А и В в 2 раза? Изменится ли при этом константа скорости реакции?

4.9. Что называется скоростью химической реакции? Как зависит скорость реакции от температуры? Рассчитайте, чему равен температурный коэффициент реакции γ, если при увеличении температуры от 40^oC до 60^oC скорость реакции возросла в 6,25 раза.

4.10. Что такое энергия активации реагирующих веществ? Влияние катализаторов на величину энергии активации. Механизм протекания реакции в присутствии катализатора. Ферменты, их биологическая роль.

4.11. Как зависит скорость химической реакции от концентрации реагирующих веществ? Рассчитайте, во сколько раз увеличится скорость реакции взаимодействия ортофосфорной кислоты с гидроксидом калия (с образованием средней соли) при увеличении концентрации обоих реагирующих веществ в 3 раза.

4.12. Что называется химическим равновесием? Сформулируйте принцип Ле-Шателье. Объясните, в каком направлении сместится равновесие в системе

$2CO_{газ} + O_{2газ} \leftrightarrows 2CO_{2газ}$; $\Delta H^0 < 0$

а) при увеличении давления; б) при уменьшении температуры; в) при увеличении концентрации CO_2.

4.13. Что называется химическим равновесием? Сформулируйте принцип Ле-Шателье. Объяснить, в каком направлении сместится равновесие в системе

$CO_{2газ} + C_{тв} \leftrightarrows 2CO_{газ}$; $\Delta H^0 > 0$

а) при увеличении давления? б) при уменьшении температуры? в) при увеличении концентрации CO_2?

4.14. Что называется химическим равновесием? Сформулируйте принцип Ле-Шателье. Объяснить, в каком направлении сместится равновесие в системе

$4HCl_{газ} + O_{2газ} \leftrightarrows 2Cl_{2газ} + H_2O;\ \ \Delta H^0 < 0$

а) при увеличении давления; б) при уменьшении температуры; в) при увеличении концентрации Cl_2.

4.15. Что называется химическим равновесием? Сформулируйте принцип Ле-Шателье. Объяснить, в каком направлении сместится равновесие в системе

$2SO_{2газ} + O_{2газ} \leftrightarrows 2SO_{3газ};\ \ \Delta H^0 < 0$

а) при увеличении температуры; б) при уменьшении давления; в) при уменьшении концентрации SO_2.

4.16. Что называется химическим равновесием? Сформулируйте принцип Ле-Шателье. Объяснить, в каком направлении сместится равновесие в системе

$CO_{газ} + H_2O_{газ} \leftrightarrows CO_{2газ} + H_{2газ};\ \ \Delta H^0 < 0$

а) при увеличении давления; б) при уменьшении температуры; в) при увеличении концентрации CO_2.

4.17. Дать определение обратимой и необратимой реакции. Какие реакции являются необратимыми?

4.18. Что называется химическим равновесием? Почему оно называется динамическим? Какие концентрации реагирующих веществ называют равновесными? Выражение для константы равновесия. Приведите пример.

4.19. Что называют константой химического равновесия? Как зависит она от природы реагирующих веществ, их концен-

трации, температуры, давления? Каковы особенности математической записи для константы равновесия в гетерогенных системах?

4.20. Как повлияет увеличение давления на равновесие обратимой реакции Fe_2O_3 (к) + 3 CO(г) ⇆ 2 Fe(к)+ 3 CO_2 ? Написать выражение для константы равновесия данной реакции.

4.21. Как повлияет повышение температуры на равновесие обратимой реакции

$CaCO_3$ (к) ⇆ CaO(к) + CO_2 (г); $\Delta H° = 171{,}4$ кДж.

Ответ обоснуйте.

Раздел 5. Растворы. Растворимость. Природа процессов растворения. Способы выражения состава растворов

5.1 Классификация дисперсных систем по признаку агрегатного состояния и исходя из размеров частиц дисперсной фазы. Дать определение грубодисперсных систем, коллоидных систем, истинных растворов. Привести примеры.

5.2. Какие системы называются коллоидными? В чем причина устойчивости коллоидных систем? Дать определение понятий: пептизация, коагуляция, седиментация. Факторы, способствующие коагуляции коллоидных систем.

5.3. Охарактеризовать строение мицеллы, образованной при взаимодействии хлорида бария с серной кислотой в присутствии избытка хлорида бария. Какой заряд приобретут коллоидные частицы? Как предотвратить пептизацию осадка? Какие ионы, входящие в состав сильного электролита, могут вызвать коагуляцию

коллоидной системы? Как зависит коагулирующая способность ионов от их заряда?

5.4. Что называется раствором? Классификация растворов по агрегатному состоянию. Примеры. Критерии, по которым выделяется растворитель. Приведите примеры.

5.5. Растворимость. Зависимость растворимости от факторов: природы веществ, температуры, давления.

5.6. Тепловые эффекты при растворении. Природа процессов растворения. О чем свидетельствует выделение теплоты в процессе растворения? В каком случае процесс растворения сопровождается выделением энергии?

5.7. Растворимость. Классификация веществ по растворимости. Разбавленные растворы. Насыщенные растворы. Пересыщенные растворы.

5.8. Укажите стадии, на которые упрощенно можно разделить процесс растворения вещества в воде. Какая стадия для большинства солей является эндотермическим, а какая - экзотермическим процессом?

5.9. Почему все кислоты и щелочи растворяются в воде с выделением тепла, а большинство солей – с поглощением?

5.10. Что выражает молярная концентрация раствора? Рассчитайте массу гидроксида натрия, необходимую для приготовления 300 мл 2М раствора этого вещества. Опишите процесс приготовления раствора.

5.11. Какой объем 5М раствора азотной кислоты нужно взять для приготовления 10%-ного раствора этого вещества

(плотность 1,06 г/мл) объемом 600 мл? Опишите процесс приготовления раствора.

5.12. Что выражает нормальная (зквивалентная) концентрация раствора? Рассчитайте нормальную концентрацию раствора, полученного смешением Na_2CO_3 массой 10,6 г с водой объемом 300 мл (плотность воды 1,0 г/мл). Плотность полученного раствора принять равной 1,1 г/мл.

5.13. Какой объем 40%-ного раствора серной кислоты (плотность 1,25 г/мл) нужно взять для приготовления 100 мл 2М раствора этого вещества?

5.14. Какой объем 6М раствора серной кислоты нужно взять для приготовления 20%-ного раствора это вещества (плотность 1,12 г/мл) объемом 200 мл? Опишите процесс приготовления раствора.

5.15. Какой объем 60%-ного раствора ортофосфорной кислоты (плотность 1,42г/мл) нужно взять для приготовления 300 мл 2М раствора этого вещества. Опишите процесс приготовления раствора.

5.16. Какой объем 40%-ного раствора гидроксида натрия (плотность 1,43 г/мл) нужно взять для приготовления 400 мл 7М раствора этого вещества? Опишите процесс приготовления раствора.

Раздел 6. Растворы. Теория электролитической диссоциации кислот, оснований и солей в водных растворах. Гидролиз солей

6.1. Что называется степенью электролитической диссоциации, ее значение для сильных электролитов, слабых и электроли-

тов средней силы. Охарактеризуйте силу следующих электролитов: серная кислота; гидроксид алюминия; нитрат бария. Напишите процессы электролитической диссоциации этих соединений.

6.2. Степень электролитической диссоциации, ее зависимость от факторов: а) природы вещества; б) температуры; в) концентрации раствора.

6.3. Что называется электролитической диссоциацией? Укажите силу электролитов и напишите процессы электролитической диссоциации следующих соединений: сероводородная кислота; сульфат меди (II); гидроксид железа (III); сернистая кислота; гидроксид бария.

6.4. Что является движущей силой электролитической диссоциации? Как зависит способность электролитов к диссоциации от вида химической связи? Приведите примеры.

6.5. Указать, какие из перечисленных соединений являются электролитами и написать уравнения их электролитической диссоциации: HNO_3, $NaOH$, $FeCI_3$, C_2H_5OH, CH_3COOH, C_6H_6, $AI_2(SO_4)_3$, $(CH_3)_2O$, CH_3COONH_4, H_3PO_4.

6.6. Что такое константа диссоциации? Чем она отличается от степени диссоциации и от чего зависит?

6.7. Что называется произведением растворимости? Каковы условия образования и растворения осадков?

6.8. Составить ионные и молекулярные уравнения следующих реакций:

а) $CH_3COOH + NaOH = \ldots$

б) $Zn(OH)_2 + HNO_3 = \ldots$

г) $CuSO_4 + H_2S = \ldots$

д) $BaCO_3 + HCl = \ldots$

6.9. Написать в молекулярном и ионном виде уравнения процессов гидролиза соединений, образующихся в процессе взаимодействия : а) сульфата хрома (III) и карбоната натрия б) нитрата алюминия и сульфида калия.

6.10. Как влияет добавление растворов KOH, $ZnCl_2$, Na_2S, соляной кислоты и твердого NaCl на гидролиз карбоната калия (гидролиз усиливается, ослабляется, влияния не наблюдается?). Ответ обоснуйте.

6.11. Как влияет добавление растворов NaOH, Na_2CO_3, $Al_2(SO_4)_3$, серной кислоты и твердого K_2SO_4 на гидролиз хлорида цинка (гидролиз усиливается, ослабляется, влияния не наблюдается?). Ответ обоснуйте.

6.12. Написать в молекулярном и ионном виде уравнения трех стадий гидролиза хлорида железа (III). Объяснить, почему при комнатной температуре гидролиз идет только по первой стадии, а при кипячении раствора – по трем стадиям.

6.13. В одномолярном растворе нитрата цинка водородный показатель (pH) равен 2. Чему равна степень гидролиза соли ?

6.14. Что называется гидролизом? Какие соли подвергаются гидролизу? При гидролизе каких солей происходит изменение pH

среды? Напишите уравнения (в ионной и молекулярной формах) процессов гидролиза следующих солей: сульфит алюминия; нитрат меди (II) (первая стадия); нитрит кальция. Охарактеризуйте среду.

6.15. Что такое водородный показатель среды (pH)? Интервалы значений pH для кислых, нейтральных и щелочных сред. Способы измерения pH. Значения pH важнейших природных растворов. Использование pH для изучения биологических процессов.

6.16. pH одного раствора равен 3, другого 6. Определить, в котором из растворов объемом 1 л концентрация $[H^+]$ больше и во сколько раз?

6.17. Вычислить $[H^+]$ в растворе, если pH = 6,2.

6.18. Вычислить pH 0,01N раствора уксусной кислоты. Степень диссоциации кислоты в растворе равна 0,042.

6.19. Определить pH раствора, в 1 л которого содержится 0,1 г гидроксида натрия.

6.20. Какие соли подвергаются гидролизу? Напишите уравнения (в ионной и молекулярной формах) процессов гидролиза следующих солей: хлорид железа(III) (первая стадия); ортофосфат натрия (первая стадия); сульфид хрома (III). Охарактеризуйте среду.

6.21. Степень гидролиза. Зависимость степени гидролиза от факторов: а) природы вещества; б) температуры; в) концентрации соли в растворе. Напишите уравнения (в ионной и молекулярной формах) процессов гидролиза следующих солей: карбонат

калия (первая стадия); нитрат цинка (первая стадия); карбонат железа (III). Охарактеризуйте среду.

6.22. Какие соли подвергаются гидролизу? При гидролизе каких солей происходит изменение pH среды? Напишите уравнения (в ионной и молекулярной формах) процессов гидролиза следующих солей: ортофосфат калия (I стадия); нитрат цинка (I стадия); карбонат железа (III). Охарактеризуйте среду.

6.23. В каком случае процесс гидролиза соли является необратимым? Напишите уравнения (в сокращенной ионной, ионно-молекулярной и молекулярной формах) процессов гидролиза следующих солей: сульфит алюминия; нитрат меди (II) (первая стадия); нитрит кальция.

Раздел 7. Окислительно-восстановительные реакции. Ряд стандартных электродных потенциалов. Сравнительная характеристика металлов. Взаимодействие кислот с металлами

7.1. Какие вещества называются восстановителями? Укажите простые и сложные вещества, являющиеся важнейшими восстановителями. Подберите стехиометрические коэффициенты (методом электронного баланса), укажите окислитель и восстановитель в реакции:

$$Zn + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

7.2. Какие вещества называются окислителями? Укажите простые и сложные вещества, являющиеся важнейшими окислителями. Подберите стехиометрические коэффициенты (методом

электронного баланса), укажите окислитель и восстановитель в реакции:

$K_2S + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow S + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$

7.3, Типы окислительно-восстановительных реакций: межмолекулярные, внутримолекулярные, диспропорционирования. Приведите примеры.

7.4. Среди соединений: хлорид железа (II), хлорид железа (III), металлическое железо, сероводород, сульфит натрия, серная кислота – укажите восстановители, окислители и соединения с окислительно-восстановительной двойственностью. Ответ обоснуйте.

7.5. Обоснуйте, какой процесс - окисление или восстановление - происходит в превращениях веществ:

a) $2FeSO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3$ b) $Fe_2O_3 \rightarrow 2Fe$ c) $NH_3 \rightarrow NO$

d) $2Cl^- \rightarrow Cl_2$ e) $Cl^- \rightarrow ClO^-_4$ f) $2IO^-_4 \rightarrow I_2$

7.6. Используя ряд активности металлов, укажите, какие металлы взаимодействуют с водой: а) при обычных условиях, б) при нагревании, в) с перегретым паром, г) не взаимодействуют при любых условиях. Напишите соответствующие условия реакций.

7.7. Какие металлы могут взаимодействовать с водородом? Какие свойства, с точки зрения окислительно-восстановительных, проявляют при этом металл и водород? Почему образующиеся при этом гидриды обладают выраженными восстановительными свойствами?

7.8. Какие свойства, с точки зрения окислительно-восстановительных, проявляет любая кислота по отношению к

металлу? В чем принципиальная разница между кислотами первой и второй группы? Какие из них обладают более выраженными окислительными свойствами? В чем это проявляется?

7.9. В чем особенность взаимодействия азотной кислоты с металлами? Допишите уравнение реакции $Al + HNO_{3\ разб} \rightarrow \ldots$,

подберите стехиометрические коэффициенты, укажите окислитель и восстановитель.

7.10. В чем особенность взаимодействия концентрированной серной кислоты с металлами? Допишите уравнение реакции

$Na + H_2SO_{4\ конц} \rightarrow \ldots$,

подберите стехиометрические коэффициенты (методом электронного баланса), укажите окислитель и восстановитель.

7.11. Почему благородные металлы не окисляются индивидуальными концентрированными соляной и азотной кислотами, но окисляются смесью этих кислот, так называемой «царской водкой»? Ответ обоснуйте соответствующими уравнениями реакций.

7.12. В чем особенность взаимодействия азотной кислоты с металлами? Допишите уравнение реакции

$Ca + HNO_{3\ разб} \rightarrow \ldots$,

подберите стехиометрические коэффициенты (методом электронного баланса), укажите окислитель, восстановитель.

Раздел 8. Основные классы неорганических соединений. Химические свойства оксидов, кислот, оснований, солей

8.1. Укажите, к какому типу относятся оксиды: оксид углерода (IV); оксид кальция; оксид алюминия. Напишите формулы соответствующих им гидроксидов, назовите полученные соединения. Напишите реакции, характеризующие химические свойства гидроксида алюминия.

8.2. Могут ли взаимодействовать между собой: а) кислота и кислотный оксид? б) кислотный оксид и основный оксид? в) два основных оксида? г) кислота и основание? д) кислота и соль? е) две соли? ж) кислотный оксид и соль? з) кислотный оксид и основание? Напишите уравнения возможных реакций; дайте необходимые пояснения в отношении условий и особенностей протекания процессов.

8.3. Напишите реакции, характеризующие химические свойства: ортофосфорной кислоты; гидроксида бария; оксида серы (VI); оксида цинка.

8.4. Какие пары веществ будут взаимодействовать между собой: оксид фосфора (V) и вода; оксид кальция и гидроксид натрия; оксид углерода (IV) и гидроксид бария; соляная кислота и железо; сульфат цинка и медь; нитрат серебра (1) и медь. Напишите уравнения соответствующих реакций.

8.5. В чем особенность свойств амфотерных оксидов и гидроксидов? Оксиды и гидроксиды каких элементов обладают амфотерными свойствами? Напишите реакции, характеризующие амфотерные свойства оксида цинка, гидроксида алюминия. Назо-

вите полученные соединения.

8.6. С какими из нижеперечисленных веществ будет реагировать оксид фосфора (V): оксид углерода (IV); гидроксид калия; оксид магния; сульфат железа (III); вода; азотная кислота. Напишите уравнения соответствующих реакций.

8.7. Какие оксиды называются кислотными? Напишите формулы важнейших кислотных оксидов и соответствующих им кислот. Что образуется при взаимодействии кислотного оксида с веществом основного характера? Напишите следующие уравнения реакций:

оксид азота(V) + гидроксид бария

оксид фосфора (V) + оксид лития

оксид кремния(IV) + гидроксид натрия.

8.8. Укажите, к какому типу относятся оксиды: оксид бария; оксид фосфора (V); оксид цинка. Напишите формулы соответствующих гидроксидов, назовите полученные соединения. Напишите реакции, характеризующие химические свойства гидроксида цинка.

8.9. Какие соли (кислые, средние, основные) могут быть образованы при взаимодействии гидроксида железа (III) и серной кислоты? Напишите уравнения соответствующих реакций. Назовите полученные соли.

8.10. Какие соли (кислые, средние, основные) могут быть образованы при взаимодействии ортофосфорной кислоты и гидроксида меди(II)? Напишите уравнения соответствующих реакций. Назовите полученные соли.

Раздел 9. Химическая связь. Комплексные соединения

9.1. Что называется химической связью? От чего зависит тип связи между атомами в соединении? Укажите тип химической связи между атомами: водород и хлор; натрий и бром; алюминий и сера; кислород и кислород; железо и марганец.

9.2. Ковалентная химическая связь. Природа связи. Механизмы образования. Покажите на конкретных примерах образование ковалентных связей по обменному и донорно-акцепторному механизмам. Как называются соединения, в которых присутствуют связи, образованные по донорно-акцепторному механизму?

9.3. Какой тип связи способствует образованию немолекулярной структуры соединений? Каковы свойства соединений с немолекулярной структурой? Укажите тип химической связи и структуру (молекулярную, немолекулярную) соединений между атомами: сера и кислород; кальций и бром; фосфор и хлор; азот и азот; цинк и цинк.

9.4. Температуры кипения BF_3, BCl_3, BBr_3 и BI_3 соответственно равны 172, 286, 364, 483К. Объясните наблюдаемую закономерность.

9.5. Между атомами каких элементов возможно образование ионной связи? Исходя из природы ионной связи, объясните, почему соответствующие соединения имеют немолекулярную структуру, т.е. существуют в виде кристаллов.

9.6. Металлическая связь. Природа связи. Какие свойства

металлов обусловлены особенностями металлической связи? Обоснуйте ответ.

9.7. Что называется химической связью? Между какими атомами образуется ковалентная химическая связь. Опишите типы (полярная. неполярная). Приведите примеры. Свойства соединений с ковалентным типом связи.

9.8. Водородная связь как важнейший вид межмолекулярного взаимодействия. Природа водородной связи, необходимое условие образования. Структуры веществ с водородной связью. Биологическая роль водородной связи.Примеры.

9.9. Что называется гибридизацией электронных орбиталей?

Виды гибридизации. Приведите примеры.

9.10. σ- и π- связи. Механизмы образования, прочность, поляризуемость. Приведите примеры.

9.11. Какие соединения называются комплексными? Укажите комплексную частицу, противоионы, комплексообразователь, его степень окисления, координационное число комплексообразователя, лиганды и назовите следующие комплексные соединения:

$Na_3[A1(OH)_6]$, $[Ag(NH_3)_2]Cl$, $K_2[Cu(CN)_4]$, $K[AuCI_4]$, $[Cu(H_2O)_4](OH)_2$.

9.12. Какова природа связи в комплексных соединениях? Укажите комплексную частицу, противоионы, комплексообразователь, его степень окисления, координационное число, лиганды и назовите следующие комплексные соединения: $[Al(H_2O)_6]Cl_3$, $Ca[Cu(CN)_4]$, $H[AuCl_4]$, $K[Ag(SCN)_2]$, $[Ni(CO)_4]$.

9.13. Написать координационные формулы, исходя из того, что координационное число Co (III) равно 6, для следующих соединений: а) $Co(NO_2)_3 \cdot 6\ NH_3$, б) $Co(NO_2)_3 \cdot 3\ NH_3$

в) $Co(NO_2)_3 \cdot K\ NO_2 \cdot 2\ NH_3$ г) $Co(NO_2)_3 \cdot 3\ K\ NO_2$

9.14. Дать определение константы нестойкости комплексных ионов, привести выражение константы нестойкости для комплексного соединения $[Zn(NH_3)_4]\ CI_2$.

9.15. Константы нестойкости комплексных ионов $[Ag(CN)_2]^-$, $[Au(CN)_2]^-$, $[Cu(CN)_2]^-$ имеют значения, соответственно: $1 \cdot 10^{-21}$, $5 \cdot 10^{-39}$, $1 \cdot 10^{-16}$. Какой из этих ионов самый прочный? Написать уравнение диссоциации комплексных ионов и выражение для константы нестойкости этих комплексных ионов.

9.16. Определить заряд комплексных ионов и составить формулы комплексных соединений с приведенными ниже катионом или анионом:

$[Bi^{(3+)}I_4]$	$[Co^{(3+)}(H_2O)_4CI_2]$	$[Cr^{(3+)}(NH_3)_5CI]$
$[Ni^{(2+)}(CN)_4]$,	$[Co^{(3+)}(NH_3)_2\ (NO_2)_4]$	$[Pt^{(2+)}(NH_3)_3\ (NO_2)]$
$[Cu^{(2+)}(NH_3)_4]$	$[Cr^{(3+)}(H_2O)_4CI_2]$	$[Pt^{(4+)}(NH_3)\ CI_3]$

9.17. Комплексные кислоты, основания, соли, неэлектролиты. Укажите, к какому классу относится комплексное соединение и назовите его: $Na[AuCl_4]$, $[Co[(NH_3)_6][Fe(CN)_6]$, $H[AuCl_4]$, $[Cu(H_2O)_4](OH)_2$, $[PtBr_4(NH_3)_2]$, $[Cr(H_2O)_4Cl_2]$, $[Cu(H_2O)_6]SO_4$.

9.18. Назовите комплексные соединения: $K_3[Co(NO_2)_6]$, $Cs[Ag(CN)_2]$, $Na_3[AIF_6]$, $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$, $[Zn(NH_3)_4](NO_3)_2$,

$[Co(H_2O)_2(NH_3)_4]CI_2$ и напишите уравнения электролитической диссоциации этих соединений.

9.19. Типы комплексных соединений. Укажите комплексную частицу, противоионы, комплексообразователь, его степень окисления, координационное число комплексообразователя, лиганды и назовите следующие комплексные соединения:

$[Ni(NH_3)_6]Cl_2$, $K[Au(OH)_4]$, $K_4[Fe(CN)_6]$, $[PtCl_4(NH_3)_2]$,

9.20. Какова природа связи в комплексных соединениях? Укажите комплексную частицу, противоионы, комплексообразователь, его степень окисления, координационное число крмплексообразователя, лиганды и назовите следующие комплексные соединения:

$[Cu(NH_3)_4](OH)_2$, $K[Au(OH)_4]$, $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$, $Ca[Cu(CN)_4]$.

Раздел10. Теоретические основы органической химии. Углеводороды

10.1. К какому классу относится соединение, содержащее следующий набор функциональных групп: гидроксильная и карбонильная; аминогруппа и гидроксильная; карбонильная исульфогруппа; сульфогруппа и карбоксильная. Приведите примеры соединений и назовите их.

10.2. В чем особенность названия ароматических структур по сравнению с обычными карбоциклическими? Напишите формулы следующих соединений: а) циклогексанол и гидроксибензол; б) циклогексансульфокислота и сульфобензол; в) карбоксибензол и циклогексанкарбоновая кислота. Какое соединение относится к ароматическим спиртам: орто-

дигидроксибензол или фенилметанол? Почему?

10.3. Дать определение функциональной группы, примеры. Как учитывается старшинство функциональной группы при составлении названия соединения (правила ИЮПАК). Назвать соединения: HO–CH_2 – CHO; HO–CH_2–CH_2–CH_2– COOH; HO– CH_2 – CH_2 – Cl.

10.4. Какие вещества называются изомерами? Напишите структурные формулы изомерных углеводородов состава C_6H_{14}; укажите изомеры, содержащие третичные атомы углерода. Назовите эти углеводороды по систематической номенклатуре ИЮПАК.

10.5. Какие вещества называются изомерами? Приведите формулы всех изомеров декана, не имеющих четвертичных углеродных атомов, но содержащих в самой длинной цепи пять атомов углерода. Назовите их по систематической номенклатуре ИЮПАК.

10.6. Какие соединения химически более активны: алканы или алкены? Почему? Написать реакции хлорирования этана и этилена, указать условия и механизмы протекания реакции, назвать продукты.

10.7. Что такое сопряженные системы связей? Имеются ли они у следующих угдеводородов: а) пентадиена-1,4; б) винилбензола; аллилбензола?

10.8. Ковалентная связь, типы ковалентной связи. Строение σ - и π- связи. На примере пропана с помощью атомных орбиталей показать природу σ - связи в этом соединении. Все ли σ - связи в пропане равноценны?

10.9. Ароматичность, определение (правило Хюккеля). Особенность химических свойств ароматических соединений. Привести примеры.

10.1 0 Изобразить смещение электронной плотности в кольце бензойной кислоты и толуола, учитывая ориентирующую природу заместителей. Написать реакции нитрования указанных соединений (в условиях избытка азотной кислоты). Назвать полученные соединения.

10.11. Изобразить смещение электронной плотности в молекулах нитробензола и анилина, учитывая ориентирующую природу заместителей. Написать реакцию бромирования указанных соединений (в условиях избытка бромной воды). Назвать иолученные соединения.

10.12. Пояснить суть (на примерах) правила Зайцева, правила Марковникова. Получить бутанол–2 из 2–бром-2 метилбутана, привести схемы реакций по стадиям.

10.13. В условиях электрофильного замещения провести реакцию алкилирования (реакция Фриделя-Крафтса) на примере взаимодействия хлорэтана с нитробензолом и толуолом. Привести схему реакции, механизм, назвать продукты реакции.

10.14. Какие системы называются сопряженными? π,π- сопряжение, ρ,π- сопряжение. Какой электронный эффект имеет в своей основе сопряжение связей? Охарактеризовать сопряхение связей в молекулах бутадиена и анилина и написать реакции бромирования этих соединений; назвать продукты реакций.

10.15. Принципиальная основа систематической номенклатуры ИЮПАК. В каком порядке указываются составные части названия? В каких случаях нужно учитывать старшинство групп? Назвать по систематической номенклатуре:
$CCI_3 – COOH$, $CH_3– CONH_2$, $CH_3 – CH_2 –NH_2$,
$HO – CH_2 – CH_2 – COOH$.

10.16. Указать тип гибридизации орбиталей углеродных атомов в бензоле. Объяснить природу σ- и π-связи в бензоле. Какая система называется сопряженной? В чем особенности сопряженной системы? В каких условиях можно провести галогенирование бензола? Написать соответствующие уравнения реакций и назвать продукты.

10.17. Написать структурные формулы углеводородов: 2-метил-5-этил-гептин-3, бутадиен-1,2; 2,4-диметилпентадиен-2,3; гексен-5-ин-1; диметилацетилен, метилэтилацетилен, этилэтилен, диметилэтилен (2 изомера).

10.18. Написать формулы строения промежуточных и конечного продукта в схемах: CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2OH + H_2SO_4 (-H_2O)$\rightarrow$**A**; **A** + $Br_2 \rightarrow$ **B**; **B** + КОН изб. (спиртовый р-р) $\rightarrow$**C**; **C** + Na $\rightarrow$ **D.**

10.19. Назвать конечный продукт реакции следующих превращений: сначала 2- метилбутен подвергли гидратации, затем дегидратации (правило Зайцева), написать схемы реакции.

10.20. Написать схемы реакций и формулы строения промежуточных и конечного продукта (А, В, С) в следующей схеме:
$CH_3 –CH_2 –CH = CH_2$ + HBr $\rightarrow$ **A** ; **A** + КОН (спирт. р-р) $\rightarrow$

B; B + $H_2O \rightarrow$ **C**.

10.21. Указать, к какому классу относятся соединения и назвать их по систематической номенклатуре:
$CCl_3 - COOH$, $CH_3 - CONH_2$, CH_3-NH_2, $CH \equiv C - CH_2 - CH_3$, $CH_2 = C\ (CH_3) - CH_2 - CH(CH_3) - CH_3$, CH_3- CH_2-$CH(OH)$-CH_3.

10. 22**.** Какие предельные углеводороды образуются при нагревании солей соответствующих кислот со щелочами:CH_3-CH_2-CH_2COONa, CH_3- CH_2- $C(CH_3)_2$-$COONa$? Назвать полученные соединения по рациональной и систематической номенклатуре ИЮПАК.

10.23. Написать структурные формулы и назвать по систематической номенклатуре изомеры гептана с пятью атомами углерода в основной цепи, содержащей четвертичный атом углерода.

10.24. Какие соединения называются монофункциональными, полифункциональными, гетерофункциональными? Привести примеры, дать исчерпывающий ответ.

10.25. Написать уравнение реакции дегидратации следующих спиртов, учитывая правило Зайцева, и назвать полученные олефины: CH_3-$CH(CH_3)$-CH_2-OH; CH_3-$CH(CH_3)$-$CH(OH)$-CH_2-CH_3.

10.26. Какая связь называется ковалентной? Полярность и поляризуемость ковалентной связи. Индуктивный эффект, его виды. Примеры.

10.26. Мезомерный эффект, понятие. Типы мезомерного эффекта. Графическое изображение. Изобразить смещение электрон-

ной плотности в кольце бензальдегида и этилбензола, учитывая ориентирующую природу заместителей.

10.27. Реакция обесцвечивания раствора $KMnO_4$ – качественная реакция на обнаружение алкенов. На примере бутена-1 написать уравнение реакции и назвать продукт, который образуется в этих условиях. К какому классу соединений относится этот продукт реакции?

.10.28. Из бутандиола – 1,4 получить 2,3 - дибромбутан и 1,4 – дибромбутан.

Раздел11. Основные классы органических соединений

11.1. Сравните склонность к окислению альдегидов и кетонов. Аргументируйте ответ. Напишите реакции окисления следующих соединений: а) бутаналь; б) бутанон; в) пентандиаль (иолное и частичное); г) пентанон-3. Назовите продукты реакций.

11.2**.** Назвать глицерин по ИЮПАК и написать для него реакции с уксусной кислотой (1 моль) и азотной кислотой (избыток). К какому классу соединений относятся образовавшиеся продукты?

11.3. Написать уравнение взаимодействия метиламина и этиламина с водой, какую реакцию среды имеют водные растворы аминов? Обосновать ответ.

11.4. Написать структурные формулы и дать тривиальные названия гидроксикислот: 2-оксипропановая, 2,3-диоксипропановая, оксибутандиовая, 2-оксипропан-1,2,3-трикарбоновая кислота. Какой процесс протекает при нагрева-

нии α-оксикислот? Напишите соответствующее уравнение реакции на примере молочной кислоты и назовите продукт.

11.5. Какими реакциями можно отличить бутаналь от бутанона? Привести схемы реакций. Написать реакции альдольной конденсации для следующих альдегидов: метилпропаналя, пентаналя.

11.6. Амины, определение. Алифатические первичные, вторичные и третичные амины, строение, номенклатура, особенность их взаи- модействия с азотистой кислотой (написать схемы реакций). Назвать соединение, которое получится в результате следующих реакций: $CH_2 = CH_2 + Br_2 \rightarrow$ **X**; $X + 2KCN \rightarrow$ **Y**, **Y** $+ H_2O \rightarrow$ **?** Написать схемы промежуточных реакций.

11.7. На примере γ-масляной кислоты показать отношение γ-оксикислот к нагреванию, написать схему реакции и назвать продукт реакции.

11.8. Написать проекционные формулы D- и L-глицериновой кислоты, D- и L-яблочной кислоты.

11.9. Какие соединения называются гликолями? Написать уравнение реакции получения гликоля по Вагнеру из бутена-2. Назвать полученное соединение.

11.10. Привести структурные формулы и дать названия по ИЮПАК соединений состава: а) C_4H_9Cl и б) $C_5H_{11}Cl$, имеющих один или два асимметрических атома углерода.

11.11. Какие спирты называются многоатомными? Привести примеры. При нагревании глицерина происходит последовательное отщепление двух молекул воды и образуется непре-

дельный альдегид, привести схему этого процесса, назвать продукт.

11.12. Какое соединение образуется при взаимодействии масляной кислоты с треххлористым фосфором (привести схему реакции) и какой продукт образуется, если на это соединение подействовать метанолом? Назвать полученные соединения.

11.13. Декарбоксилирование, определение. Показать этот процесс на примере щавелевой и янтарной кислот. Объяснить, почему указанные кислоты склонны к декарбоксилированию. Как называются соли этих кислот?

11.14. Показать генетическую связь между классами, осуществив превращение: пропан→ пропен→ пропанол→ бутановая кислота. Написать соответствующие уравнения реакций.

11.15. Осуществить превращения: $(CH_3CH_2COO)_2Ca$ (t^0) → **A**; **A** + PCI_5 → **B**; **B** + NaOH (спирт. р-р) → **C**; гидратация **C** → **D**. Назвать соединения (**A**, **B**, **C**, **D**). Написать уравнения реакций и назвать полученные соединения.

11.16. В каком случае органические соединения проявляют основные свойства? Расположите в ряд по увеличению основных свойств следующие амины: этиламин, метиламин, анилин, метилэтиламин. Аргументируйте ответ на основе электронных эффектов.

11.17. Написать формулы и названия важнейших непредельных кислот. Написать схему реакции гидратации акриловой кислоты, назвать продукт реакции и указать, будет ли он образовывать рацемат (дать определение рацемата).

11.18. Классификация аминов. Что такое первичный, вторичный и третичный амин? Примеры. Назвать соединения:
а) CH_3-NH-C_2H_5; б) C_2H_5-N(CH_3)$_2$;
в) H_2N-CH_2-CH_2-NH_2; г) H_2N-(CH_2)$_5$-NH_2;

11.19. В чем особенности строения муравьиной кислоты? Какие продукты образуются при действии серной кислоты (конц.) на муравьиную кислоту? Можно ли окислить муравьиную кислоту? Почему? Написать схемы соответствующих реакций.

11.20. Написать структурную формулу вещества состава $C_5H_{12}O$, если известно, что оно реагирует с металлическим натрием с выделением водорода, при окислении образует кетон нормального строения и обладает оптической активностью. Напишите соответствующие уравнения реакций и назовите полученные соединения.

11.21. Написать формулы важнейших непредельных кислот. Какие соединения образуются при гидрировании и гидратации фумаровой кислоты, привести схемы реакций.

11.22. Какие соединения образуются при окислении спиртов: а) пер- вичных; б) вторичных. Осуществить превращение:
CH_2=CH-CH_2-CH_2 -CH_3 $\rightarrow$ CH_3-CO-CH_2-CH_2-CH_3. Написать соответствующие уравнения реакций; назвать продукты.

11.23. Какие из нижеприведенных соединений оптически активные:
а) $HOCH_2$-CH(OH)-CHO, б) CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH,
в) CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_3, г) HOOC-CH_2-CHBr-COOH,
д) CH_2(OH)-CH_2-CH_2-COOH. Назвать эти соединения. Отметить асимметрические атомы углерода и указать возможное

число оптических изомеров.

11.24. Привести структурную формулу яблочной кислоты, получить ее из бутендиовой кислоты, привести схему реакции ее получения. Какой продукт образуется при окислении яблочной кислоты?

11.25. Дать определение ангидридов и хлорангидридов кислот. Привести примеры. Привести схему реакции взаимодействия хлористого ацетила (хлорангидрида уксусной кислоты) с этанолом, назвать продукт реакции.

11.26. Какие спирты называются многоатомными? Что такое гликоли? Привести примеры. При термической дегидратации глицерина образуется акролеин. Напишите схему реакции и назовите акролеин по систематической номенклатуре.

11.27. Что понимают под основностью органического соединения? Сравните основные свойства алифатического (метиламин) и ароматического (анилин) аминов. Напишите структурные формулы соединений и покажите соответствующие электронные эффекты.

11.28. Дать определение ангидридов кислот, привести структурные формулы янтарного, фталевого и уксусного ангидридов. Какие двухосновные кислоты не образуют ангидридов?

11.29. Назвать кислоты, образующиеся при окислении (частичном и полном) следующих гликолей: пропандиол –1,3; бутандиол – 1,4; этиленгликоль.

Раздел 12. Липиды

12.1. Что называется сложным эфиром? Напишите реакции образования сложных эфиров при взаимодействии: а) уксусной кислоты и этанола; б) масляной кислоты и метанола; в) муравьиной кислоты и пропанола-2; г) ортофосфорной кислоты и этанола. Назовите полученые эфиры всеми возможными способами.

12.2. К какому классу соединений относятся жиры? Привести структурную формулу жира, при гидролизе которого из органических кислот образуется только пальмитиновая кислота. Написать процесс кислотного гидролиза. Назвать этот жир, указать его консистенцию.

12.3. Омыление жиров: условия проведения процесса и применение его в промышленности. Написать уравнение реакции омыления олеопальмитостеарина (олеопальмитостеарата глицерина; олеоилпальмитоилстеароилглицерина), назвать образующиеся продукты.

12.4. Кислотное число как характеристика жиров. Каким образом определяют кислотное число для жира; и что оно характеризует?

12.5. Мыла с химической точки зрения. Как состав мыла влияет на его консистенцию? Что такое «высаливание» мыла? Написать процесс получения твердого стеаринового мыла из триолеата глицерина.

12.6. Написать реакцию гидрирования (гидрогенизации) диолеостеарина (1,2-диолеоил-3-стеароилглицерина), назвать образовавшийся продукт.

12.7. Составить формулу жира, если при его омылении образовались следующие продукты: глицерин, одна молекула олеата калия и две молекулы пальмитата калия. Назвать омыляемый жир и написать уравнение реакции омыления этого жира.

12.8. К какому классу соединений относятся жиры? Что называется гидролизом? Почему жиры склонны к гидролизу? Написать уравнение кислотного гидролиза дипальмитостеарина (дипальмитоилстеароилглицерина) и назвать образовавшиеся продукты.

12.9. Что общего и в чем отличие в составе и свойствах твердых жиров, масел и восков? Привести структурные формулы воска, жира. Почему жидкие жиры (масла) более полезны в питании, чем твердые жиры?

12.10. Какие кислоты входят в состав масел? Какие из этих кислот считаются незаменимыми для человека? Привести структурную формулу масла (выбор произвольный) и дать название.

12.11. Что общего и какие различия в способах получения, строении и свойствах мылов и синтетических моющих средств? Напишите формулу мыла и синтетического моющего средства. Охарактеризуйте моющее действие мылов и детергентов.

12.12. Какой продукт образуется при ацилировании глицерина смесью равных количеств пальмитиновой, линолевой, линоленовой кислот? Написать уравнение реакции, назвать продукт. Указать тип липида и жира, его консистенцию.

12.13. Какие липиды называются сложными? Указать важ-

нейшие группы сложных липидов. Написать структурные формулы и назвать аминоспирты, входящие в состав сложных липидов. Охаратеризовать биологическую роль сложных липидов.

12.14. Какие липиды называются сложными? Написать общие формулы фосфатидов. Написать схему кислотного гидролиза лецитина (фосфатидилхолина), в состав которого входит пальмитиновая и олеиновая кислоты. К какому типу липидов относятся лецитины?

12.15. Какой процесс называют прогорканием жиров? Разновидности процессов прогоркания; сходство и различие процессов прогоркания и гидролиза. Написать структурную формулу липида, если при его кислотном гидролизе были получены следующие продукты: глицерин, 2 моль пальмитиновой и 1 моль стеариновой кислот. Указать тип липида, тип жира и его консистенцию.

Раздел 13. Углеводы

13.1. Что образуется при окислении глюкозы: а) в мягких условиях; б) в жестких условиях; в) под действием ферментов? Написать соответствуюшие уравнения реакций и назвать продукты окисления.

13.2. При взаимодействии каких веществ образуются: а) простые эфиры; б) сложные эфиры. Написать уравнения реакций образования простого и сложного эфиров с участием полуацетального гидроксила α-D-глюкопиранозы и назвать продукты реакций.

13.3. Как классифицируют углеводы исходя из вида карбо-

нильной группы и длины углеродного скелета? Привести примеры.

13.4. Классифицировать (то есть отнести к монозам, олигозам или полиозам) следующие углеводы: рибоза, лактоза, клетчатка, гликоген, мальтоза, фруктоза, галактоза, пектиновые вещества. Написать структурные формулы и указать биологическую роль.

13.5. В состав нуклеиновых кислот рибоза входит как β – аномер. Написать структурную формулу β, D – рибофуранозы, назвать кислоты, которые образуются при окислении рибозы.

13.6. Синтез углеводов в растительном и животном организме. Биологическая роль углеводов. Какой ряд углеводов -D или L - имеет биологическое значение?

13.7. Гликозиды, определение. Получить метил-α-D- фруктофуранозид из фруктозы и этил-β- D- глюкопиранозид из глюкозы

13.8. Фруктоза как представитель моносахаридов, ее таутомерные формы. Назвать дисахарид, в состав которого она входит. Написать структурную формулу 3, 6 – дифосфата α-D-фруктофуранозы.

13.9. Написать уравнения взаимодействия клетчатки с избытком азотной кислоты, назвать полученный эфир, его использование.

13.10. Какими качественными реакциями можно отличить фруктозу от глюкозы? Привести структурные формулы глюкозы и фруктозы.

13.11. Дать определение углеводов. Какая реакция лежит в ос-

нове классификации углеводов на простые и сложные ? Привести примеры простых и сложных углеводов. Какой моносахарид является наиболее распространенным в природе? В состав каких сложных углеводов входит остаток этого моносахарида?

13.12. Назвать исходные монозы и написать уравнения реакций, с помощью которых можно получить следующие соединения: сорбит, галактуроновую кислоту, слизевую (галактаровую) кислоту, маннoновую кислоту.

13.13. Таутомерия как вид изомерии. Написать таутомерные формы (пиранозные и фуранозные) D– маннозы, D – галактозы.

13.14. Какие сахара называются гомополисахаридами, гетерополисахаридами? Клетчатка (целлюлоза) относится к гомополисахаридам. Нахождение клетчатки в природе. Указать какой моносахарид является звеном полимерной цепи, охарактеризовать гликозидные связи. Длина и разветвленность цепи. Химические свойства целлюлозы.

13.15. Монозы существуют в природе в виде сложных эфиров ортофосфорной кислоты. Написать структурные формулы 1,6 – дифосфата α-D-фруктофуранозы, 1,6 – дифосфата α-D-глюкопиранозы и ,6 –дифосфата α-D-фруктофуранозы

.

13.16. При гидролизе какого дисахарида образуется галактоза? Привести схему гидролиза этого дисахарида, отметить его биологическую роль; какие другие названия имеет этот дисахарид?

13.17. Гликоген, его состав, строение. Сравнительная характеристика гликогена и крахмала. Синтез в организме и биологиче-

ское значение гликогена.

13.18. $Ag(NH_3)_2]OH$ является качественным реагентом для альдоз. Лактоза взаимодействует с $[Ag(NH_3)_2]OH$ с образованием серебра, написать схему реакции, назвать продукт превращения лактозы. По какому признаку дисахариды подразделяют на восстанавливающие и невосстанавливающие? Привести примеры.

13.19. Как доказать, что глюкоза является многоатомным спиртом? Написать уравнение соответствующей качественной реакции и охарактеризовать внешний эффект. Что образуется при восстановлении глюкозы? Подтвердить уравнением реакции.

13.20. По какому признаку простые углеводы отличаются от сложных углеводов? Указать промежуточные продукты гидролиза крахмала, назвать их. Как осуществляется ферментативный гидролиз крахмала?

13.21. Какой атом углерода называется асимметрическим (хиральным)? Чему равно число стереоизомеров углеводов в зависимости от числа хиральных атомов углерода? Написать формулы соответствующих моноз и указать, сколько асимметрических атомов углерода содержится в D- дезоксирибозе и D- фруктофуранозе.

13.22. Что такое аномеры, по какому признаку они определяются? Как называется ОН - группа у ^{1}С моноз в циклической форме? В чем особенности химических свойств указанной группы ОН по сравнению с иными (спиртовыми) гидроксилами? Ответ подтвердить уравнениями реакций на примере рибозы.

Раздел 14. Амиды кислот. Аминокислоты. Азотсодержащие гетероциклические соединения

14.1. Протеиногенные аминокислоты, определение, номенклатура, общность и отличия в строении протеиногенных аминокислот. Амфотерность α–аминокислот. Написать реакцию взаимодействия аланина с NaOH, HCI.

14.2. Мочевина, строение (указать, какая биологически активная группа входит в состав мочевины), способы получения мочевины в промышленности. Написать реакцию взаимодействия мочевины с азотистой кислотой.

14.3. Пептиды, определение. Какая реакция лежит в основе синтеза пептидов? Отличие пептидов от белков. Написать структурную формулу тетрапептида: тре-глу-фен-гистидин.

14.4. Гетероциклические соединения, их классификация. Написать формулу пиримидина, аргументировать его ароматичность и основность. Производные пиримидина (пиримидиновые основания): урацил, тимин, цитозин; написать их структурные формулы, компонентами каких биополимеров они являются?

14.5. Привести общую формулу α–аминокислот, аргументировать возможность проявления амфотерных свойств. Биполярный ион, изоэлектрическая точка, изоэлектрическая среда, дать определения.

14.6. Назвать соединения, образующиеся при нагревании мочевины, написать уравнения реакций их образования, струк-

турные формулы и качественные реакции для их обнаружения.

14.7. . Заменимые и незаменимые аминокислоты, понятие. Перечислить незаменимые протеиногенные аминокислоты, написать их структурные формулы, назвать по ИЮПАК. Написать уравнение реакции образования цистина из цистеина.

14.8. Мочевина, строение. Гидролиз мочевины, условия проведения гидролиза, продукты гидролиза. Биологическая роль мочевины.

14.9. Какие соединения называются амидами кислот? В чем разли- чие между амидами кислот и аминокислотами? Написать формулы следующих соединений: амид пропионовой кислоты, амид масляной кислоты, α - аминомасляная кислота; β- аминомасляная кислота, γ – аминомасляная кислота.

14.10. В тканях животных и растений аминокислоты сравнительно легко подвергаются декарбоксилированию с образованием аминов. Написать уравнение реакции декарбоксилирования триптофана. Назвать полученный продукт.

14.11. Назвать производные пиримидина, которые входят в состав только РНК или только ДНК. Написать их структурные формулы с учетом лактам-лактимной таутомерии.

14.12. Строение мочевины, биологическое значение, применение в сельском хозяйстве, промышленный способ ее получения. Написать уравнение взаимодействия мочевины с соляной кислотой, назвать продукт реакции.

14.13. Что такое пептиды? Как они образуются? Написать уравнение реакции получения трипептида из триптофана, аспарагиновой кислоты и аланина, назвать его.

14.14. Мочевина, строение. Имид мочевины (гуанидин), написать его структурную формулу и написать формулу α - аминокислоты, содержащей гуанидин.

14.15. В лабораторных условиях под действием азотистой кислоты происходит дезаминирование α-аминокислот, они превращаются в соответствующие α-гидроксикислоты с выделение газообразного азота. Написать схему этого процесса на примере аспарагиновой кислоты, назвать продукт реакции.

14.16. Конденсированные гетероциклы. Пурин, строение, кислотно-основные свойства атомов азота, находящихся в кольце пурина. Производные пурина: аденин, гуанин, мочевая кислота; написать их структурные формулы с учетом лактам-лактимной таутомерии.

14.17. Что понимают под первичной структурой белка? Какие связи называются амидными (пептидными)? В чем различие между полипептидом и белком? Вторичная структура белка, определение, природа связей.

14.18. Гетероциклические соединения, их классификация. Важнейшие пятичленные гетероциклы (фуран, тиофен, пиррол, имидазол), охарактеризовать их ароматичность (на основе правила Хюккеля), кислотно-основные характеристики.

14.19. Написать структурную формулу гетероциклического соединения, который входит в состав ядра порфина – основы гема крови. Показать его строение, ароматичность. Написать структурную формулу порфина и гема.

14.20. Амфотерные свойства аминокислот. Написать реакцию взаимодействия глицина с NaOH, HCI и хлорангидридом уксусной кислоты.

14.21. Мочевая кислота, назвать гетероцикл, производным которого она является. Написать структурную формулу мочевой кислоты, дать схему образования в организме и вывода из организма.

14.22. Сопоставить основные свойства пиррола и пиридина. Дать понятие «пиррольный» азот и «пиридиновый» азот, их участие в образовании ароматического кольца.

Рекомендуемая литература

1. Хомченко, Г.П. Неорганическая химия: учеб. для с.- х. вузов / Г. П. Хомченко, И. К. Цитович.- СПб.: ГРАНИТ, 2009. - 464 с.
2. Грандберг, И.И. Органическая химия: учеб. для вузов: рек. УМО / И. И. Грандберг, Н. Л. Нам.- М.: Юрайт, 2012. - 608 с.
3. Павлов, Н.Н. Общая и неорганическая химия : учебник / Н.Н. Павлов. — 3-е изд., испр., доп. — Санкт-Петербург : Лань, 2011. — 496 с. — ISBN 978-5-8114-1196-2. — Текст : электронный // Электронно-библиотечная система «Лань» : [сайт]. — URL: https://e.lanbook.com/book/4034 — Режим доступа: для авториз. пользователей.
4. Подшивалова А.К. Теоретические основы неорганической химии (избранные главы и лабораторный практикум) : учеб.-метод. пособие для вузов по направлению подгот. (спец.) 111801 Ветеринария (квалификация (степень) "специалист") : допущено Учеб.-метод об-нием / А. К. Подшивалова, Н. Г. Глухих ; Иркут. гос. с.-х. акад. - Иркутск : Изд-во ИрГСХА, 2013. - 269 с. - (Электронная библиотека ИрГАУ). — Режим доступа: http://195.206.39.221/fulltext/Podshivalova_Teor_osnovi_neorgan_himii.pdf
5. Химия : учеб.-метод. пособие для бакалавров заочн. и дистанц. форм обучения направления подгот. 06.03.01 Биология / Иркут. гос. аграр. ун-т им. А. А. Ежевского; авт.-сост.: А. К. Подшивалова, Н. Г. Глухих. - Иркутск : Изд-во ИрГАУ им. А. А. Ежевского, 2017. Ч. 1: Неорганическая и аналитическая химия. - 285 с. -

(Электронная библиотека ИрГАУ). http://195.206.39.221/fulltext/i_004495.pdf

6. Химия : учеб.-метод. пособие для бакалавров заочн. и дистанц. форм обучения направления подгот. 06.03.01 Биология / Иркут. гос. аграр. ун-т им. А. А. Ежевского; авт.-сост.: А. К. Подшивалова, Н. Г. Глухих. - Иркутск : Изд-во ИрГАУ им. А. А. Ежевского, 2017. Ч.2: Органическая химия. - 287 с. - (Электронная библиотека ИрГАУ). http://195.206.39.221/fulltext/i_004496.pdf
7. Грандберг, И.И. Органическая химия. Практические работы и семинарские занятия: учебное пособие / И.И. Грандберг, Н.Л. Нам. — 7-е изд., стер. — Санкт-Петербург: Лань, 2019. — 360 с. — ISBN 978-5-8114-3902-7. — Текст : электронный // Электронно-библиотечная система «Лань» : [сайт]. — URL: https://e.lanbook.com/book/121459 — Режим доступа: для авториз. пользователей.
8. Ахметов, Н.С. Лабораторные и семинарские занятия по общей и неорганической химии : учебное пособие / Н.С. Ахметов, М.К. Азизова, Л.И. Бадыгина. — 6-е изд., стер. — Санкт-Петербург : Лань, 2014. — 368 с. — ISBN 978-5-8114-1716-2. — Текст : электронный // Электронно-библиотечная система «Лань» : [сайт]. — URL: https://e.lanbook.com/book/50685 — Режим доступа: для авториз. пользователей.
9. Пресс, И.А. Основы органической химии для самостоятельного изучения: учебное пособие / И.А. Пресс. — Санкт-Петербург : Лань, 2016. — 432 с. — ISBN 978-5-8114-1931-9. — Текст : электронный // Электронно-библиотечная система «Лань» : [сайт]. —

URL: https://e.lanbook.com/book/71727 — Режим доступа: для авториз. пользователей.