

ПЛАНЫ-КОНСПЕКТЫ ЗАНЯТИЙ ПО УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЕ «ЕСТЕСТВОЗНАНИЕ (ХИМИЯ)»

Лекция 1. Тема: ВВЕДЕНИЕ

Цель: углубить знания о предмете органической химии; рассмотреть особенности органических соединений; повторить понятия: гомологический ряд, изомерия, валентность и степень окисления; определить значение и роль органической химии в жизни современного общества; познакомить с основными предпосылками создания теории строения органических соединений А.М. Бутлерова; рассмотреть основные положения; привести современную формулировку основного положения теории строения; раскрыть значение теории А.М. Бутлерова для органической химии; ознакомить с общей классификацией органических соединений; рассмотреть классификацию органических веществ по характеру углеродного скелета; рассмотреть классификацию органических веществ по функциональным группам; познакомить с основными типами номенклатуры органических соединений; рассмотреть правила номенклатуры ИЮПАК; расширить общее представление о явлении изомерии, рассмотреть все типы структурной изомерии; дать начальные представления о пространственной изомерии и ее видах; ознакомить с классификацией органических реакций по характеру химических превращений; рассмотреть реакции замещения и присоединения, отщепления и изомеризации; рассмотреть способы образования и разрыва ковалентной связи; познакомить с типами реакционноспособных частиц в органической химии;

Количество часов: 0,5 часа.

План

1. Введение.
2. Научные методы познания веществ и химических явлений.
3. Роль эксперимента и теории в химии.
4. Предмет органической химии.
5. Теория строения органических соединений А.М. Бутлерова.
6. Классификация органических соединений.
7. Основы номенклатуры органических веществ.
8. Типы химических связей в органических соединениях и способы их разрыва.
9. Классификация реакций в органической химии.
10. Современные представления о химическом строении органических веществ.

Ключевые понятия и термины: химия, органическая химия, органические соединения, теория строения органических соединений, типы химических связей в органических соединениях, реакции, химическое строение органических веществ, органические вещества, гомологи, изомеры, брутто, степень окисления, валентность, теория А.М. Бутлерова, полные структурные формулы, сокращенные структурные формулы, спаренные

электроны, σ -связь, π -связь, исходные орбитали, гибридные орбитали, ациклические соединения, циклические соединения, карбоциклические соединения, гетероциклические соединения, функциональные группы, полифункциональные соединения, гетерофункциональные соединения, номенклатура, ИЮПАК, родоначальная структура, структурная изомерия, изомерия углеродного скелета, изомерия положения, межклассовая изомерия, пространственная изомерия, геометрическая изомерия, оптическая изомерия, реакции соединения, реакции разложения, реакции замещения, реакции обмена, реакции присоединения, реакции отщепления, дегидрирование, дегалогенирование, лефторирование, дехлорирование, дебромирование, дейодирование, дегидрогалогенирование, дегидрофторирование, дегидрохлорирование, дегидробромирование, дегидройодирование, дегидратация, реакции изомеризации, ковалентная связь, гомолитический разрыв связи, донорно-акцепторный механизм, простейшая (эмпирическая) формула вещества, молекулярная формула вещества.

1. Научный метод — совокупность основных способов получения новых знаний и методов решения задач в рамках любой науки. Метод включает в себя способы исследования явлений, систематизацию, корректировку новых и полученных ранее знаний.

Важной стороной научного метода, его неотъемлемой частью для любой науки, является требование объективности, исключающее субъективное толкование результатов. Не должны приниматься на веру какие-либо утверждения, даже если они исходят от авторитетных учёных.

2. В науке

выделяются методы **эмпирического** и **теоретического** познания.

Эмпирический метод познания представляет собой специализированную форму практики, тесно связанную с экспериментом. **Теоретическое познание** заключается в отражении явлений и происходящих процессов внутренних связей и закономерностей, которые достигаются методами обработки данных, полученных от эмпирических знаний.

На теоретическом и эмпирическом уровнях научного познания используются следующие **виды научных методов**:

Теоретический научный метод	Эмпирический научный метод
теория (др.-греч. θεωρημα «рассмотрение, опыт) в научном методе — набор действий и исследование») — система наблюдений, выполняемых для проверки непротиворечивых, логически (истинности или ложности) гипотезы или взаимосвязанных утверждений, научного исследования причинных связей обладающая предсказательной силой в между явлениями. Одно из главных отношении какого-либо явления.	эксперимент (лат. experimentum — проба, эксперимент) — набор действий и исследование») — система наблюдений, выполняемых для проверки непротиворечивых, логически (истинности или ложности) гипотезы или взаимосвязанных утверждений, научного исследования причинных связей обладающая предсказательной силой в между явлениями. Одно из главных отношении какого-либо явления.

гипотеза(др.-греч. «предположение») — «основание», научное исследование — процесс изучения, недоказанное эксперимента и проверки теории, связанный с	гипотеза(др.-греч. «предположение») — «основание», научное исследование — процесс изучения, недоказанное эксперимента и проверки теории, связанный с
--	--

утверждение, предположение или получением научных знаний. Виды догадка. Недоказанная и неопровергнутая исследований: гипотеза называется открытой исследование, предпринятое главным образом, проблемой.

чтобы производить новые знания независимо от перспектив применения;. - прикладное исследование.

наблюдение — это целенаправленный процесс закон— вербальное и/или математически восприятия предметов действительности, сформулированное утверждение, которое результаты которого фиксируются в описании. описывает соотношения, связи между Для получения значимых результатов различными научными понятиями, необходимо многократное наблюдение. Виды: предложенное в качестве объяснения - непосредственное наблюдение, которое фактов и признанное на данном этапе осуществляется без применения технических средств; - опосредованное наблюдение — с научным сообществом.

использованием технических устройств.

измерение — это определение количественных значений, свойств объекта с использованием специальных технических устройств и единиц измерения.

идеализация — создание мысленных предметов и их изменений в соответствии с требуемыми целями проводимого исследования

рефлексия — научная деятельность, направленная на исследование конкретных явлений и самого процесса познания

индукция — способ переход знаний от отдельных элементов процесса к знанию общего процесса

дедукция — стремление познания от абстрактного к конкретному, т.е. переход от общих закономерностей к фактическому их проявлению

абстрагирование -отвлечение в процессе познания от некоторых свойств объекта с целью углубленного исследования одной определенной его стороны (результат абстрагирования — абстрактные понятия, такие, как цвет, кривизна, красота и т.д.)

классификация —объединение различных объектов в группы на основе общих признаков (классификация животных, растений и т.д.)

Наблюдение как метод исследования дает возможность изучить лишь внешние признаки явлений и предметов. Более глубокие знания о сущности

явлений и свойствах предметов могут быть получены с помощью экспериментального и теоретического методов исследования.

На экспериментальном уровне идет процесс накопления фактов, информации об исследуемых явлениях, проводятся наблюдения, измерения, сравнения, ставятся эксперименты, формируются и вводятся в научный оборот понятия, производится первичная систематизация знаний и формируются экспериментальные законы.

На теоретическом уровне достигается высший синтез знаний в форме научной теории. Основоположник отечественной науки М. В. Ломоносов отмечал: «Опыт ценнее тысячи мнений, рожденных воображением», а академик Л. Д. Ландау говорил: «Опыт – верховный судья теории».

Под экспериментом понимают научно поставленный опыт, т. е. наблюдение исследуемого явления в учитываемых условиях, позволяющих следить за его ходом и воссоздать его каждый раз при повторении тех же условий.

Экспериментальный опыт дает возможность установить причинно-следственные связи между явлениями, а также между величинами, характеризующими свойства тел и явлений. Он дает возможность выяснить кинетику, динамику процессов и их энергетическую сущность.

Академик С. И. Вавилов указывал на двойную роль эксперимента: 1) эксперимент доказывает или отвергает какие-либо теоретические положения; 2) эксперимент может стать предпосылкой новой теории или гипотезы, которая должна быть подтверждена новыми экспериментами. Обе стороны эксперимента неразрывно связаны. «Ответ, даваемый опытом, - подчеркивал он, - иногда может быть неожиданным, и тогда опыт становится первоисточником новой теории. Так, например, возникло учение о радиоактивности. В этом самое ценное, эвристическое значение опыта». «Развитие познания, - отмечал известный советский философ П. В. Копнин, - предполагает непрерывное взаимодействие опыта, в частности эксперимента, и теоретического мышления...».

В соответствии с целями и задачами исследования эксперимент может быть количественным или качественным; иллюстративным, демонстрационным, исследовательским; техническим или научным.

Для современного специалиста любой отрасли народного хозяйства важное значение имеет владение методикой эксперимента. Эксперимент является критерием всех теоретических построений. Без экспериментального подтверждения ни одна теория не может долго существовать. Вот почему в среднем профессиональном образовании, повышая теоретический уровень преподавания основ наук, все время уделяется большое внимание различным видам учебного эксперимента, который нетождествен научному, но имеет целый ряд общих с ним черт. Широкое применение эксперимента в преподавании дисциплины способствует формированию у обучающихся правильного понятия об особенностях эксперимента как о методе научного исследования.

Содержанием учебного эксперимента являются:

- а) изучение явлений, особенностей их протекания в определенных условиях;
- б) изучение причинно-следственных связей между явлениями и функциональной зависимости между величинами, характеризующими явления и свойства тел (например, зависимости температуры кипения от давления);
- в) изучение и сравнение свойств вещества в различных состояниях (например, упругости, пластичности);
- г) иллюстрация законов, сформулированных на основе опытов или в результате логических умозаключений, опирающихся на общетеоретические положения или метод индукций;
- д) определение констант (например, электромеханического эквивалента);
- е) изучение и испытание приборов (например, фотэлектроколориметров, потенциометров, хроматографов).

Структура деятельности по выполнению опытов

Научному эксперименту, как правило, предшествует гипотеза, с помощью которой определяется, что должно произойти при определенных действиях, и на этой основе моделируется содержание (ход) эксперимента и его цель. Когда содержание эксперимента определено, разрабатывается способ (методика) его осуществления. Например, экспериментальному изучению зависимости между давлением и объемом данной массы газа предшествует гипотеза, согласно которой давление газа должно увеличиваться при уменьшении объема газа (что следует из молекулярно-кинетической теории газа).

Из высказанного предположения вытекает содержание опыта: измерение давления газа при изменении его объема, которое также строго учитывается. На постановку опыта накладываются ограничения, т.е. в нем должно быть исключено влияние температуры и массы газа. Отсюда следует вывод: опыт нужно поставить так, чтобы температура и масса газа оставались постоянными. Дальнейшая задача заключается в разработке методики постановки опыта, удовлетворяющей указанным условиям.

Все это, по существу, составляет *проектирование* эксперимента, т.е. первый этап на пути к его осуществлению. Задача второго этапа заключается в создании материально технических условий, необходимых для непосредственного осуществления эксперимента (приборы, установки, помещение и т. д.). И только теперь, после «наладки» оборудования, может быть поставлен собственно сам эксперимент.

Эксперимент включает наблюдения, измерения и запись их результатов. Но данным этапом эксперимент не завершается. Завершающей частью эксперимента является теоретический анализ и математическая обработка результатов измерений. Конечную цель эксперимента представляют выводы, которые формулируются в результате этой обработки.

Рассмотренные элементы (этапы) научного эксперимента в той или иной мере присутствуют в учебном эксперименте. Чем выше уровень самостоятельности студентов, тем полнее в их эксперименте представлены все его этапы (элементы).

Из рассмотренного следует, что обучение студентов методике эксперимента должно включать формирование умений выполнять следующие действия:

1. самостоятельное формулирование цели опыта;
2. выявление условий, необходимых для постановки опыта;
3. проектирование эксперимента;
4. отбор необходимых приборов и материалов;
5. сборка экспериментальной установки и создание необходимых условий для выполнения опытов;
6. выполнение измерений;
7. проведение наблюдений;
8. фиксирование результатов измерений и наблюдений;
9. математическая обработка результатов измерений;
10. анализ результатов и формулировка выводов.

Методика формирования экспериментальных умений

Обучению методике эксперимента должно предшествовать раскрытие особенностей его содержания и структуры. Разумеется, полнота этого раскрытия на разных этапах обучения будет различной.

Формирование у студентов обобщенного умения самостоятельно ставить опыты так же, как и умения наблюдать, может быть обеспечено при условии согласованной, целенаправленной деятельности преподавателей различных дисциплин. Необходимо формировать у студентов умения выполнять отдельные действия и операции, из которых складывается эксперимент, и раскрывать структуру эксперимента как метода научного познания, роль каждой операции в этой деятельности.

Структура формирования экспериментальных умений по химическим дисциплинам включает 3 этапа:

1. Формирование навыков и умений при изучении химических дисциплин 1 курса;
2. Закрепление их при изучении общепрофессиональных дисциплин, и особенно – на учебных практиках в лабораториях техникума;
3. Практическое использование навыков и умений при изучении специальных дисциплин и курсовом проектировании.

Химический эксперимент - это не только источник познания, но и средство воспитания студентов. Любое познание начинается с ощущения, восприятия конкретных предметов, явлений, процессов и переходит затем к обобщению и абстрагированию. Научное понятие должно обосновываться практически. Используя различные виды химического эксперимента, преподаватель учит конкретизировать теоретические знания, а студенты, в свою очередь, «наполняют» усвоенные химические понятия живым конкретным содержанием. Химический эксперимент способствует развитию самостоятельности, повышает интерес к химии, так как в процессе его выполнения студенты убеждаются не только в практической значимости такой работы, но и имеют возможность творчески применять свои знания.

Велика роль химического эксперимента в развитии мышления и умственной активности студентов, так как ведущую роль в умственном развитии играет теория в единстве с экспериментом.

Предмет органической химии

Что такое органическая химия и чем она отличается от неорганической? Чтобы ответить на этот вопрос, нужно сначала разобраться в том, что такое химия. Химия — это наука о веществах и их превращениях. Таким образом, напрашивается ответ, что органическая химия — это наука о превращениях органических веществ. Тогда что такое органическое вещество?

Предпосылки развития теории химического строения органических веществ

Ответить на этот вопрос пытались многие известные ученые, начиная с Аристотеля, которые изначально разделили весь мир на «живое» и «неживое». «Органическое» — значит живое, то есть те вещества, из которых состоят животные организмы и растения, все остальные вещества — неорганические или минеральные. Эта теория получила название «**виталистической теории**» (*vita* — жизнь). В истории химии витализм играл ведущую роль, различая органические и неорганические вещества, то есть царство минералов и царства животных и растений. Согласно виталистическим воззрениям, органические вещества, в отличие от неорганических, владеют «жизненной силой». Из этого вытекало и было предсказано, что органические соединения не могут быть синтезированы из неорганических.

Однако в 1824 г. **Фридрих Велер** синтезировал «органическую» щавелевую кислоту из дициана и воды, а в 1828 г. — мочевины из цианата аммония. Позднее **А. Кольбе** сумел получить искусственную уксусную кислоту. Таким образом, были опровергнуты виталистические представления об обязательном «природном» начале всех органических веществ.

Первой научной теорией в органической химии можно считать *теорию радикалов*, автором которой является **А. Л. Лавуазье**, который попытался определить, из каких составных частей состоит органическое вещество, и предложил использовать понятие «радикал» (от лат. *radices* — корень) для обозначения неизменной части неорганических и органических молекул. Он первым предположил, что все органические вещества имеют в своей структуре радикал, состоящий из углерода и водорода. В 1834 г. французские химики **Ж. Дюма** и **Э. Пелиго** ввели для обозначения радикала понятие «метил», которое используется в современной Международной номенклатуре соединений IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry — Международный союз теоретической и прикладной химии).

Следующей теорией, попытавшейся ответить на вопрос о структуре органических соединений, была *теория типов*, автором которой является **Ш. Жерар** (1851 г.). Согласно этой теории, все органические вещества похожи на более простые неорганические. Например, все спирты похожи на воду, все амины — на аммиак, а все хлорпроизводные — на хлороводород. Такой

подход, несмотря на огромное разнообразие органических соединений (на сегодняшний день синтезировано более 27 млн), и сегодня является актуальным, так как использует понятие функциональных групп, определяющих свойства определенных классов соединений. Одновременно с теорией типов **Ф. Кекуле** (1857 г.) сформулировал первые положения *теории валентности* и разделил все элементы на двух- и трехвалентные. Углерод, в соответствии с его теорией, был отнесен к четырехвалентным элементам. В 1865 г., уже после открытия теории химического строения **А. М. Бутлерова**, **Ф. Кекуле** предложил структурную формулу бензола, добавив в классификацию новый класс циклических углеводородов.

Логическим продолжением исследований ученых в области химического строения органических соединений является теория **А. М. Бутлерова**, предложенная им в 1861 г. на Съезде немецких естествоиспытателей в докладе «О химическом строении веществ». **А. М. Бутлеров**, отрицая теорию типов как недостаточную, предложил использовать атомистическую теорию, базирующуюся на особых свойствах атома углерода и его способности образовывать цепочки разной длины и с разным порядком соединения атомов. Он подчеркнул возможность образования химической связи между атомами углерода и высказал предположение о разной степени сродства химических связей и прочности этих связей в разных веществах.

Особенности строения органических соединений

Современная *теория строения органических соединений*, основываясь на постулатах теории химического строения **А. М. Бутлерова**, определяет природу органических молекул, объясняет механизмы образования химических связей между атомами и учитывает пространственное расположение и взаимное влияние атомов в молекуле. Современная теория позволяет прогнозировать свойства органических соединений и их реакционную способность, вести направленный органический синтез, систематизировать (классифицировать) массивы данных об органических соединениях и их свойствах.

Современная теория химического строения определяет органические вещества как «класс химических соединений, в состав которых входит углерод», исключая при этом:

- карбиды металлов — Me_xC_y (например, карбид или ацетиленид кальция CaC_2 , карбид алюминия Al_4C_3);
- угольную кислоту H_2CO_3 и ее соли — карбонаты;
- оксиды углерода CO_2 и CO ;
- цианиды $\text{Me}_x(\text{CN})_y$.

Однако в международной терминологии встречается понятие *organic matter*, которое тоже переводится как «органическое вещество». Это понятие чаще используется в экологии, почвоведении, геологии и означает «комплекс соединений, возникших прямо или косвенно из живого вещества или продуктов его жизнедеятельности». Так похоже на «виталистическое»

определение! Природное органическое вещество может формироваться в трех агрегатных состояниях — твердом (например, уголь, гумус почвы), жидком (нефть) и газообразном (природный газ) — и присутствовать в качестве обязательного компонента в атмосфере, поверхностных и подземных водах, осадках, почвах и горных породах.

Подводя итог, можно сказать, что *современная теория строения органических соединений* базируется на следующих фундаментальных понятиях:

1. **Электронное строение атомов**, в первую очередь атомов углерода (С) и водорода (Н), а также гетероатомов (N, S, O), атомов галогенов (F, Cl, Br и I).
2. **Гибридизация электронных орбиталей** как модель, объясняющая электронное строение молекул.
3. **Химическая связь** между атомами, образующаяся за счет формирования молекулярных орбиталей (МО), ее характер, кратность, длина, направленность, то есть полярность.
4. **Геометрия молекул**, порядок соединения атомов, их положение в пространстве, способность совершать вращение относительно связей.
5. **Сопряжение химических связей**, то есть делокализация или перераспределение электронной плотности между атомами и образование единой π -электронной системы.
6. **Функциональная группа**, ее состав и строение, взаимное влияние атомов друг на друга и обусловленные этим влиянием типичные химические свойства классов органических веществ.

КРУГОВОРОТ УГЛЕРОДА В ПРИРОДЕ

Поскольку атом углерода играет главную и ведущую роль в построении и многообразии полимерных молекул органических веществ, то ученые говорят об «углеродной форме жизни» на Земле. Теоретически атом углерода можно заместить атомом кремния, обладающим похожим строением, но за счет большего радиуса проявляющим более выраженные металлические свойства. Существует множество гипотез о кремниевых формах жизни не только на других планетах, но и на Земле, например о том, что камни являются живыми организмами, в которых процессы метаболизма настолько замедленны, что протекают незаметно.

Каким же образом происходят превращения углеродсодержащих веществ на Земле? Неорганическими природными формами углерода являются три основных соединения. Это диоксид углерода CO_2 , или углекислый газ, окись углерода CO , или угарный газ, и карбонат кальция CaCO_3 , существующий в природе в виде мела, мрамора или известняка. **Аллотропные модификации «чистого»** природного молекулярного углерода существуют в кристаллических формах в виде алмаза, графита, сажи или «технического углерода» и угля.

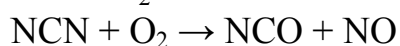
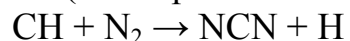
Неорганические формы соединений углерода активнее всего участвуют в круговороте, то есть в цепочке химических превращений, в виде диоксида углерода, который растворяется в водах мирового океана с образованием

слабой угольной кислоты — H_2CO_3 . Система газ — вода является равновесной и отвечает за глобальную устойчивость биосферы. Именно водные растения поглощают избыток углекислого газа, преобразуя его в кислород благодаря процессу фотосинтеза. Угарный газ, образующийся в результате неполного окисления при сгорании органических веществ, достаточно химически инертен при нормальных условиях и проявляет окислительно-восстановительные свойства только при нагревании. В атмосфере содержится от 5 до 10 объемных процентов окиси углерода, который практически не участвует в круговороте.

Карбонаты в силу низкой растворимости в воде образуют отложения в виде осадочных (депонирующих) пород, и, таким образом, также исключаются из круговорота. Элементарный углерод депонируется в виде каменного угля, образующегося в результате разложения растительных органических остатков.

Органические вещества естественного и искусственного происхождения активно участвуют в круговороте углерода, поскольку в природных условиях наиболее легко подвергаются химическим, физико-химическим и биохимическим превращениям.

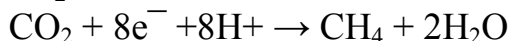
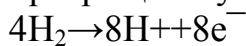
Под *химическими превращениями* понимаются свободно-радикальные механизмы, процессы окисления и восстановления, ионообменные процессы, приводящие к растворению и осаждению в виде нерастворимых соединений. Химические процессы чаще всего протекают в атмосфере под действием кислорода воздуха или озона. Так, при высоких температурах или во время грозового разряда происходит окисление оксида углерода (II) до оксида углерода (IV): $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$. В приземных воздушных слоях больших городов в солнечную безветренную погоду протекают фотохимические процессы с образованием фотооксидантов — перекисных соединений, свободных радикалов, альдегидов и кетотонов, которые, в свою очередь, приводят к образованию токсичных оксидов азота NO_x . Такое явление известно под названием «лос-анджелесский смог». Ведущую роль в образовании смога играют чрезвычайно активные трехвалентные радикалы CN («быстрый» механизм Фенимора):



В водной среде химические процессы носят в основном окислительно-восстановительный или ионообменный характер, реже — свободно-радикальный (образование пероксидов). На скорость протекания процессов оказывают влияние кислотнo-щелочные условия, освещенность, температура, скорость течения и др.

Окислительно-восстановительные процессы разложения органического вещества могут протекать в *аэробных* (в присутствии кислорода) или *анаэробных* (при недостатке кислорода) условиях в воде, почве или донных отложениях и протекают с участием микроорганизмов — бактерий, водорослей, простейших, поэтому строго говоря, носят *биохимический* характер. В первом случае микроорганизмы разлагают

органические соединения до углекислого газа и воды. В анаэробных условиях бактерии-метаногены вместе с другими микроорганизмами превращают углекислый газ CO_2 в метан CH_4 :



Ионообменные химические процессы в водной среде связаны в основном с растворением или переводом в нерастворимую форму карбонатов, при этом растворимые формы щелочных металлов образуются в основном в виде гидрокарбонатов натрия и калия, а нерастворимые — в виде карбонатов кальция и магния.

Физико-химические превращения углерода в форме органических соединений происходят во всех природных средах и могут быть сведены к следующим процессам: абсорбции и адсорбции, растворению и осаждению (преципитации), эмульгированию и флотации и др.

З а счет процессов накопления (депонирования) малоактивных форм веществ круговорот углерода является не полностью замкнутым. На поверхности суши происходит консервация части углерода в виде отмерших остатков, медленно разлагающегося гумуса почв, отмерших древесных остатков. В водных объектах, на дне океанов, в холодных условиях тундровых болот углерод накапливается в виде кальцинированных остатков, залежей гидратов метана и других природных газов, горючих ископаемых.

Основные положения теории химического строения

В 1860-х гг. А. М. Бутлеров сформулировал основные положения, ставшие впоследствии фундаментом теории строения органических соединений. Согласно этой теории:

- атомы в органических молекулах соединены друг с другом в соответствии с валентностью, при этом углерод всегда четырехвалентен;
- порядок соединения атомов в молекуле называется химическим строением;
- свойства веществ определяются не только их составом, но и химическим строением;
- атомы в молекулах оказывают взаимное влияние друг на друга;
- исходя из строения молекулы можно предсказать свойства вещества, и, наоборот, на основании химических свойств можно предсказать строение вещества.

Углеводородные цепи могут быть как открытыми (алициклическими), так и замкнутыми (циклическими), как прямыми, так и разветвленными.

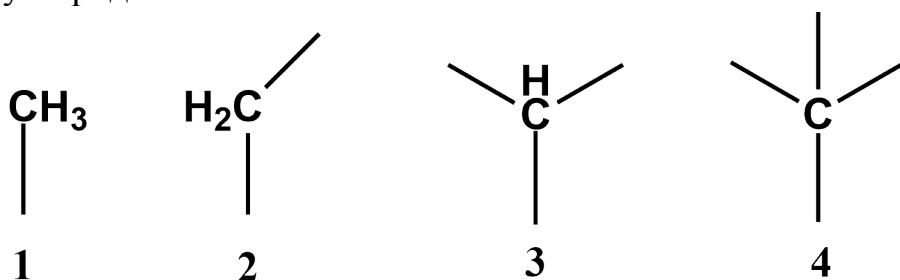
Определение

Гомологи — органические соединения, принадлежащие к одному классу веществ, обладающие сходным строением и свойствами, но отличающиеся друг от друга по составу на одну или несколько групп CH_2 и отвечающие одной общей формуле.

Способы отображения строения молекул. Формулы. Модели

Структуру вещества, то есть порядок соединения атомов в молекуле, отображает **структурная формула**, в которой связи между атомами (или группами атомов) изображаются в виде черточек: одна черточка означает одну связь или одну общую электронную пару. Поскольку углерод в органических соединениях всегда четырехвалентен, то каждый атом углерода может образовывать четыре связи (четыре черточки).

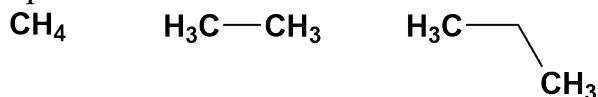
По количеству соседних углеродных атомов, атомы углерода в молекуле подразделяются на *первичные* (один «сосед»), *вторичные* (два «соседа»), *третичные* (три «соседа») и *четвертичные* (четыре «соседа»). Так, концевые атомы в молекуле углеводородов всегда первичные, в линейных молекулах промежуточные атомы — вторичные, а в разветвленных могут появляться третичные и (или) четвертичные атомы углерода.



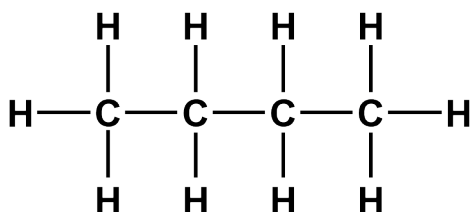
Для отображения органических молекул используют **молекулярные** или **брутто-формулы**, которые представляют собой сокращенную форму записи количественного и качественного состава.

Например, запись C_2H_6 означает, что молекула вещества состоит из 2 атомов углерода и 6 атомов водорода. Для каждого класса органических соединений можно вывести общую формулу, отвечающую количественному составу всех гомологов. Эту формулу называют **общей формулой гомологического ряда**. Вещества, принадлежащие к одному классу, отвечают одной общей формуле.

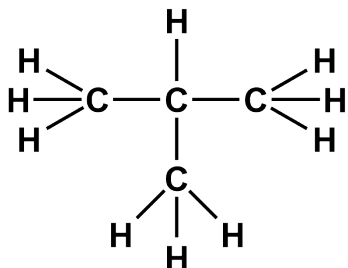
Сравним структурные формулы простейших углеводородов: метана, этана и пропана.



Молекулярная формула метана CH_4 , этана C_2H_6 , пропана C_3H_8 . Видно, что формула этана отличается от формулы метана на одну группу CH_2 . Аналогично, состав молекул пропана и этана также отличается на одну группу CH_2 . Следовательно, все эти вещества являются гомологами и относятся к гомологическому ряду метана. Прибавив к формуле пропана указанную гомологическую разницу CH_2 , получим формулу следующего представителя этого гомологического ряда — C_4H_{10} (бутан):



Для состава C_4H_{10} можно изобразить еще одну структурную формулу:

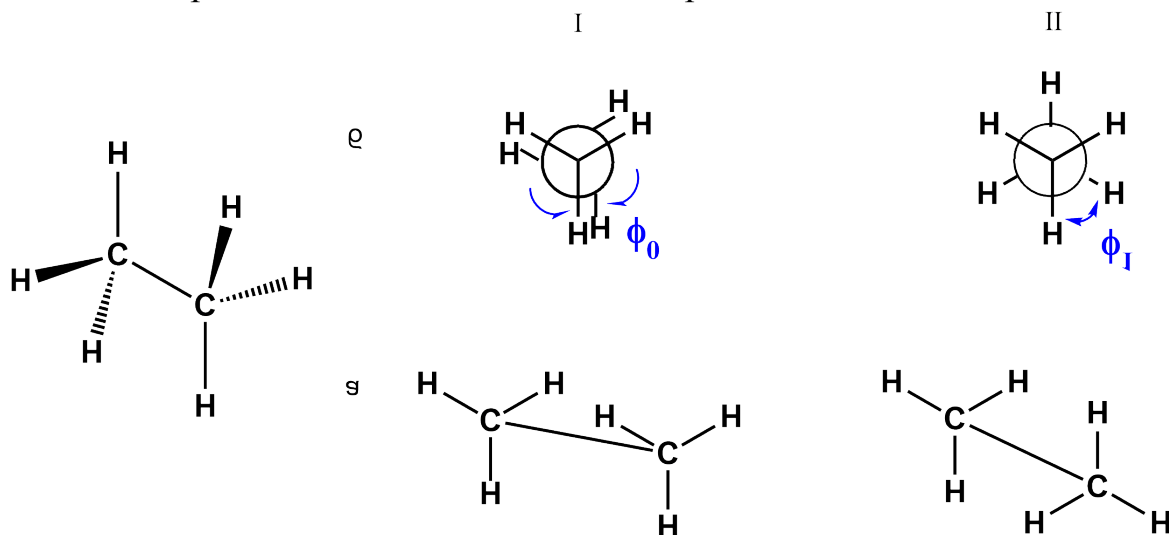


Следовательно, веществ состава C_4H_{10} должно быть два, каждому из этих веществ соответствует своя структурная формула. Если первое вещество называется бутаном или *n*-бутаном, то второе — изобутаном. Бутан и изобутан — изомеры, так как у них *одинаковый количественный состав, но разный порядок соединения атомов*.

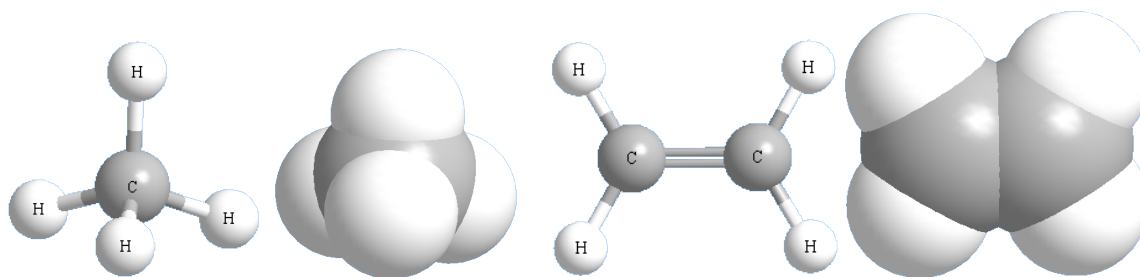
Для пространственного отображения структуры молекул органических веществ используют **стереохимические формулы**.

Стереохимическая формула показывает пространственное расположение атомов в молекулах органических веществ.

Например, пространственное строение этана можно отобразить стереохимической формулой или с помощью проекций Ньюмена, отображающих конформации этана, то есть расположение (поворот) метильных радикалов относительно одинарной C–C-связи:



Для наглядности отображения пространственного строения органических молекул используют также разные модели. Наиболее распространенными являются **шаростержневые модели**, в которых атомы имеют форму шаров, а связи представлены в виде палочек. Одинарная связь — одна палочка, двойная связь — две палочки. Более достоверно истинную структуру молекул отображают **масштабные (полусферические) модели**:



Значение теории А. М. Бутлерова для развития химии и химического прогнозирования

ТХС органических соединений А. М. Бутлерова внесла существенный вклад в создание общенаучной картины мира, способствовала диалектико-материалистическому пониманию природы. Теория химического строения позволила:

- систематизировать органические вещества;
- решить спорные вопросы, возникшие к тому времени в органической химии;
- прогнозировать существование неизвестных веществ и разработать методики их синтеза.

Современная систематизация огромного разнообразия органических веществ достаточно сложна, например, только класс углеводородов и их производных включает девять основных подклассов:

I. Углеводороды (R–H).

II. Галогенопроизводные (R–Hlg).

III. Спирты (R–(OH)_n).

IV. Эфиры простые и сложные (R–O–R', R–C(O)OR').

V. Карбонильные соединения (альдегиды и кетоны) (R–C(O)H; R–C(O)–R').

VI. Карбоновые кислоты (R–COOH).

VII. Амины (R–NH₂, R–NH–R', R–N(R')–R'').

VIII. Нитросоединения (R–NO₂).

IX. Сульфокислоты (R–SO₃H).

К классу углеводородов можно также отнести ароматические углеводороды и циклоалканы. Число известных классов органических соединений не ограничивается перечисленными, оно велико и с развитием науки все время увеличивается. Вопросы классификации подробно рассматриваются в теме «Классификация органических соединений».

Все классы органических соединений взаимосвязаны. Переход от одних классов соединений к другим осуществляется в основном за счет цепочек химических превращений без изменения углеродного скелета. Органический синтез является основным инструментом при получении новых биологически активных соединений (лекарственных препаратов, косметических средств), красителей, люминофоров и т. д.

Классификация органических веществ в зависимости от строения углеродной цепи

Огромное разнообразие существующих сегодня органических веществ, а также потребность в синтезе новых соединений с заданными свойствами приводит к необходимости постоянного совершенствования и расширения системы классификации (систематизации). Органические вещества можно рассматривать как некий «пазл», в котором составные части должны идеально подходить друг к другу и к основе. Основой органического вещества является углеродный скелет, а составные части — это функциональные группы, гетероатомы, кратные связи. Классификация также необходима для того, чтобы правильно называть соединения, причем называть так, чтобы все химики понимали, о каком веществе идет речь. Поэтому классификация лежит в основе Международной номенклатуры органических соединений.

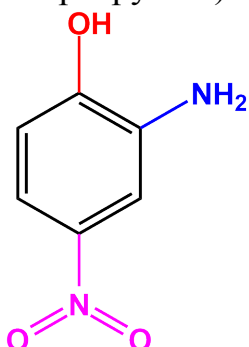
В основе классификации органических веществ можно выделить несколько основных подходов:

1. **Строение углеводородной цепи:** замкнутые (циклические) и разомкнутые; линейные и разветвленные УВ.
2. **Наличие кратных связей:** насыщенные или предельные (только одинарные связи) и ненасыщенные или непредельные (двойные и тройные связи) УВ.
3. **Наличие функциональных групп и замещающих атомов:** кислородсодержащие, азотсодержащие, галлоидзамещенные УВ.
4. **Наличие гетероатома (N, O, S в структуре цикла):** гетероциклические УВ.
5. **Биологическое (природное) происхождение:** белки, жиры, углеводы, нуклеиновые кислоты, гормоны, витамины.
6. **Наличие в структуре соединений помимо C, H, N, O и S, других химических элементов, в том числе металлов:** элементарорганические (металлорганические) соединения.

Схема классификации в зависимости от строения углеродной цепи приведена на рисунке.



Некоторые соединения могут быть одновременно отнесены к нескольким классам. Например, 2-амино-1-гидрокси-4-нитробензол содержит сразу три функциональные группы, позволяющие отнести его к карбоциклическим (в основе лежит бензол), азотсодержащим (амино- и нитрогруппы) и кислородсодержащим (гидроксильная группа) соединениям.



Понятие о функциональной группе

Определение

Функциональная группа — это совокупность атомов, определяющая характерные химические свойства целого класса веществ.

Иногда к понятию функциональной группы относят также понятие радикал (метил, этил, пропил и т. д.). Однако хотя это и близкие понятия, но *отличительным свойством функциональной группы является наличие одинаковых химических свойств, характерных для всего класса веществ*, имеющих такую группу в своей структуре. С этой точки зрения алкильные радикалы такими свойствами не обладают.

Классификация органических веществ по типу функциональной группы

По типу функциональных групп органические соединения делят на следующие классы (R-предельный углеводородный радикал):

Функциональная группа	Класс соединений	Общая формула
Отсутствует	Углеводороды	R-H
Галоген -F, -Cl, -Br, -I	Галогеноводороды	R-Hal
Гидроксильная -OH	Спирты	R-OH
	фенолы	Ar-OH (Ar=C ₆ H ₅ -)
Алкоксильная -OR	Простые эфиры	R-O-R'

Амино $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}-$, $=\text{N}0$	Амины	$\text{R}-\text{NH}_2, \text{R}_2\text{NH}, \text{R}_3\text{N}$
Нитро $-\text{NO}_2$	Нитросоединения	$\text{R}-\text{NO}_2$
Карбонильная $>\text{C}=\text{O}$	Альдегиды	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$
	Кетоны	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$
Карбоксильная $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array}$ ($-\text{COOH}$)	Карбоновые кислоты	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R—C} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array}$
Алкоксикарбонильная $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C} \\ \diagup \\ \text{OR} \end{array}$ ($-\text{COOR}$)	Сложные эфиры	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R—C} \\ \diagup \\ \text{OR} \end{array}$
Карбоксамидная $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C} \\ \diagup \\ \text{NH}_2 \end{array}$ ($-\text{CONH}_2$)	Амиды карбоновых кислот	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R—C} \\ \diagup \\ \text{NH}_2 \end{array}$
Тиольная $-\text{SH}$	Тиолы	$-\text{RSH}$
Сульфо $-\text{SO}_3\text{H}$	Сульфоновые кислоты	$-\text{RSO}_3\text{H}$

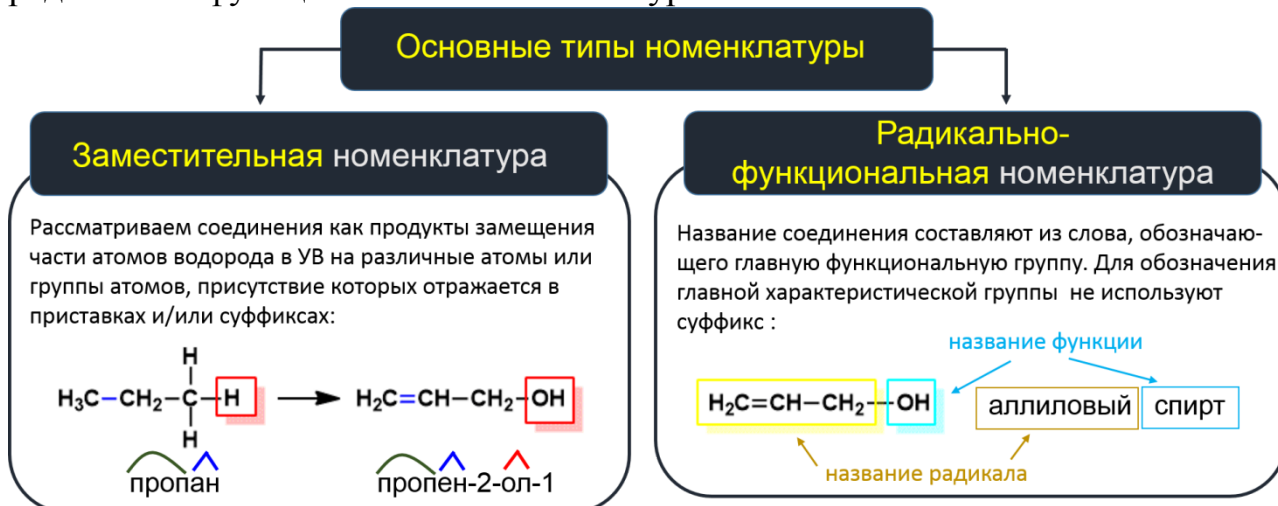
Химическая номенклатура: это совокупность названий индивидуальных веществ, их групп и классов, а также правила составления этих названий. Номенклатурные правила, разрабатываемые международным союзом чистой и прикладной химии (IUPAC), приняты в большинстве стран мира.

Согласно правилам IUPAC существуют следующие названия органических соединений:

- систематические
- тривиальные
- полусистематические-полутривиальные

Систематические названия полностью состояются из слов и частиц, которые отражают определенные элементы строения молекулы и описывают структурные особенности соединения, например:

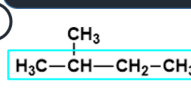
Наиболее общее значение имеют два типа: заместительная и радикально-функциональная номенклатуры:




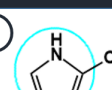
Чтобы правильно составлять названия по заместительной номенклатуре и правильно рисовать структурные формулы по названиям, необходимо познакомиться с основными понятиями и определениями:

**Заместительная номенклатура
Основные понятия**


Родоначная структура (РС) – главная цепь в ациклической молекуле, циклическая или гетероциклическая система, лежащая в основе названия

1  2-метилбутан
родонач. структура: бутан


2  циклопентанон
родонач. структура: циклопентан

3  2-метилпиррол
родонач. структура: пиррол

Характеристическая группа (ХГ) – группа или атом, введенная в родоначную структуру на место водорода. Бывает **два типа** характеристических групп.

 всегда обозначаются только приставками:

Hal (F, Cl, Br, I)	– галогены
NO ₂	– нитрогруппа
Alk (CH ₃ -, C ₂ H ₅ -)	– алкильные группы
Alko- (CH ₃ O-, C ₂ H ₅ O-)	– алкокси группы

 характеристическая группа – в суффиксе:

если в соединении несколько разных групп, то в \wedge называют только одну – **главную группу**, все остальные обозначают в \llcorner , иным способом. Поэтому, каждая группа этого типа имеет два обозначения (Таблица 1).

-OH Старшинство групп падает в таблице сверху вниз.
-COOH
-NH₂ и т.д.

Алгоритм составления названий органических соединений по заместительной номенклатуре приведен ниже:

Заместительная номенклатура. Правила составления названий органических соединений, см. Таблица 1

Приставки по алфавиту	+	Основа названия углеродного скелета (бут, пент, гекс)	+	Суффиксы ненасыщенности (ан, ен, ин)	+	Суффикс главной функциональной группы
-----------------------	---	---	---	--------------------------------------	---	---------------------------------------

I. Определить все имеющиеся характеристические группы и выбрать главную, которая указывается в Δ (группа может отсутствовать). Все другие заместители обозначаются в алфавитном порядке.

II. Определить родоначальную структуру молекулы: выделить главную цепь и пронумеровать.

III. Степень ненасыщенности указывают в виде Δ : алканы – *ан*, алкены – *ен*, алкины – *ин*.

IV. Составить название соединения из названия отдельных частей (см. верхнюю Схему)

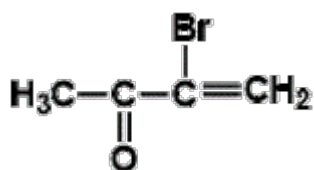
Правила выбора главной цепи:

- тах число старших характеристических групп
- тах число кратных связей
- тах длина цепи
- тах число "=" связей
- старшие группы имеют наименьший номер ("правило наименьших локантов")
- тах число заместителей д.б. в приставках

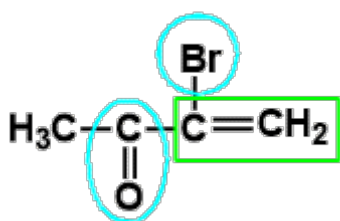
Таблица, которая поможет правильно определить старшую группу, а также правильно назвать все функциональные группы в молекуле приведена ниже. Функциональные группы в таблице расположены в порядке падения старшинства сверху вниз:

Таблица 1. Обозначения характеристических групп (в порядке падения старшинства) в префиксах и суффиксах.

Классы	Общая формула класса R-X	Формула -X	Обозначение в приставке	Обозначение в суффиксе
Аммониевые соли	$R_4N^+Hal^-$	$\begin{array}{c} \diagup \\ N^+ \\ \diagdown \end{array}$		-аммоний
Карбоновые кислоты	$R-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow OH \end{array}$	$\begin{array}{l} -COOH \\ -COOH \end{array}$	карбоксо-	-овая кислота -карбоновая кислота
Сульфокислоты	$R-S \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow OH \\ \downarrow O \end{array}$	$-SO_3H$	сульфо-	-сульфоновая кислота
Соли карбоновых кислот	$R-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow O^-Me^+ \end{array}$	$\begin{array}{l} -COO^-Me^+ \\ -COO^-Me^+ \end{array}$		-оат металла -карбоксилат металла
Сложные эфиры	$R-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow OR \end{array}$	$\begin{array}{l} -COOR \\ -COOR \end{array}$	R-оксикарбонил-	алкил...оат алкил...карбоксилат
Ацилгалогениды	$R-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow Hal \end{array}$	$\begin{array}{l} -COOHal \\ -COOHal \end{array}$	галокарбонил-	-оилгалогенид -карбонил-галогенид
Амиды	$R-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow NH_2 \end{array}$	$\begin{array}{l} -COONH_2 \\ -COONH_2 \end{array}$	карбамоил-	-амид -карбоксамид
Нитрилы	$R-C \equiv N$	$\begin{array}{l} -C \equiv N \\ -C \equiv N \end{array}$	циано-	-нитрил -карбонитрил
Альдегиды	$R-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow H \end{array}$	$\begin{array}{l} -CH=O \\ -CH=O \end{array}$	оксо- формил-	-аль -карбальдегид
Кетоны	$R-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow R^1 \end{array}$	$-C(R)=O$	оксо-	-он
Спирты	$R-OH$	$-OH$	гидрокси-	-ол
Тиолы	$R-SH$	$-SH$	меркапто-	-тиол
Амины	$R-NH_2$	$-NH_2$	амино-	-амин

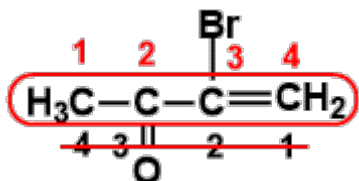


I. Нужно определить все имеющиеся характеристические группы и выбрать главную, которая указывается в \wedge (группа может отсутствовать). Все другие заместители обозначаются в алфавитном порядке.



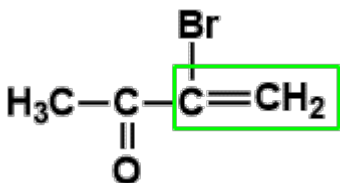
В данной молекуле две группы: одна старшая - относится к классу кетон (в суффиксе будет "-он") и вторая группа приставочного типа - "бром".

II. Определить родоначальную структуру молекулы: выделить главную цепь и пронумеровать.



Родоначальная структура включает главную функциональную группу - карбонильную группу, приставочного типа группу - бром, двойную связь. Родоначальная цепь включает 4 атома углерода. Корень - бут.

III. Степень ненасыщенности указывают в виде \wedge "ен":



С помощью локантов указывают положение всех функциональных групп и положение двойной связи. При этом нумерацию начинают с того конца молекулы, где номер старшей функциональной группы будет наименьшим.

Таким образом, название соединения: 3-бромбутен-3-он-2

Ковалентная химическая связь в органических соединениях

Классификация ковалентных связей

Для всех органических соединений характерны *ковалентные связи*, образующиеся за счет одной или нескольких общих электронных пар (общей электронной плотности). К свойствам ковалентной связи относятся *насыщаемость* и *направленность*. Насыщаемость связи, или максимальная валентность, означает «способность атомов участвовать в образовании определенного ограниченного числа ковалентных связей и определяет стехиометрический состав молекул». Для органических соединений насыщаемость ограничивается способностью углерода образовывать не более четырех ковалентных связей, поэтому, согласно первому положению теории А. М. Бутлерова, углерод в органических соединениях всегда четырехвалентен. Термин «направленность связи» означает более высокую вероятность образования прочных химических связей в направлении максимального перекрывания атомных орбиталей при их определенной взаимной ориентации. Направленность ковалентной связи

определяет пространственную конфигурацию молекул. Для характеристики ковалентной связи используют также следующие параметры:

1. Полярность связи (полярная, неполярная).
2. Тип перекрывания АО (σ - и π -связи).
3. Кратность связи (одинарная, двойная, тройная).
4. Длина связи.
5. Энергия связи (прочность).
6. Механизм образования.

Полярность связи

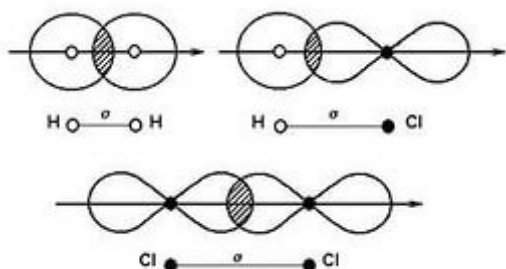
Определение

Полярность ковалентной химической связи показывает перераспределение электронной плотности вокруг ядер атомов в молекуле в сравнении с распределением электронной плотности в нейтральных атомах, образующих данную связь

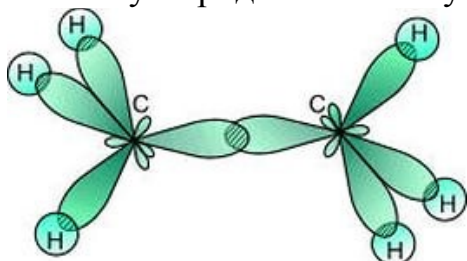
Полярность связи зависит от видов атомов, образующих связь, и от эффективных зарядов на атомах. В органической химии эффективные заряды обозначаются $+\delta$ и $-\delta$. Полярность связи имеет определяющее значение для механизма протекания реакции. *Неполярная связь* образуется между атомами с одинаковой электроотрицательностью. В случае органических соединений связь неполярна, если молекула симметрична относительно этой связи, например молекула этана $\text{CH}_3\text{—CH}_3$ и молекула щавелевой кислоты COOH—COOH симметричны относительно центральной C—C -связи; молекула этилена $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ и молекула 2-бутена $\text{CH}_3\text{—CH}=\text{CH—CH}_3$ симметричны относительно $\text{C}=\text{C}$ -связи. При этом положение групп в пространстве (конформация молекулы или пространственная изомерия) мало влияет на полярность связи, но может изменять химические и физические свойства соединения. В молекулах с неполярной связью дипольный момент связи равен нулю. Полярная связь подробно рассматривается в теме «Взаимное влияние атомов в молекулах органических веществ».

Тип перекрывания АО и кратность связи

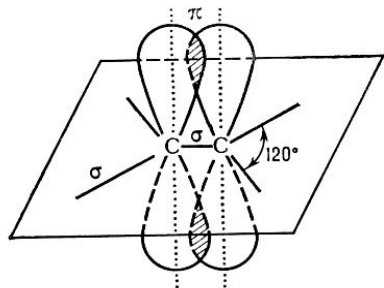
По типу перекрывания электронных орбиталей ковалентная химическая связь подразделяется на σ - и π -связи. Греческие буквы σ и π соответствуют латинским буквам s и p, которые обозначают формы электронных орбиталей атомов, участвующих в образовании σ - и π -связей соответственно. σ -связь образуется в результате образования одной общей электронной пары (общей электронной плотности) за счет перекрывания электронных орбиталей s-s, s-p или p-p типа.



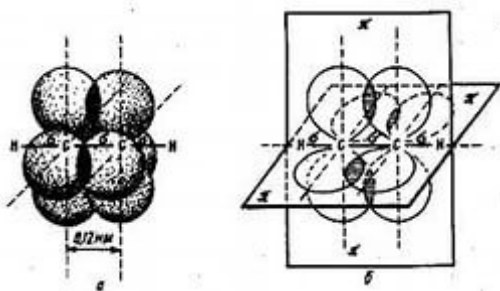
Такие варианты образования связи характерны для простых неорганических соединений. В органических соединениях σ -связь образовывается за счет перекрывания гибридных орбиталей атомов углерода и некоторых других атомов. Так, в молекуле этана все С–Н-связи образованы за счет перекрывания sp^3 -гибридных орбиталей с s -орбиталями атома водорода, а связь С–С — за счет перекрывания sp^3 -гибридных орбиталей атомов углерода. В этом случае все связи являются *одинарными*.



В образовании π -связи в органических веществах принимают участие только p -электроны, перекрываясь в плоскости, перпендикулярной плоскости образующихся σ -связей. В случае одновременного перекрывания двух sp^2 -гибридных орбиталей и двух p -орбиталей соседних атомов углерода образуется *двойная связь* С=C: одна С–С σ -связь и одна С–С π -связь. Оба атома углерода sp^2 -гибридизованы. На схеме σ -связи изображаются прямыми линиями, а π -связь — в виде вытянутых перекрывающихся «восьмерок». Заштрихованные участки означают области общей электронной плотности. Таким образом, в молекуле этена (этилена) $CH_2=CH_2$ всего можно выделить пять σ -связей и одну π -связь, а в молекуле пропена (пропилена) $CH_3-CH=CH_2$ — всего восемь σ -связей и одну π -связь.



В случае же одновременного перекрывания двух sp -гибридных орбиталей, двух p - и двух p_z -электронных орбиталей соседних атомов углерода образуется *тройная связь* С \equiv С: одна С–С σ -связь и две С–С π -связи. При образовании тройной связи оба атома углерода sp -гибридизованы. Таким образом, в молекуле этина (ацетилена) $CH\equiv CH$ всего можно выделить три σ -связи и две π -связи, а в молекуле пропина $CH_3-C\equiv CH$ — пять σ -связей и две π -связи.



Одинарные, двойные и тройные связи в молекулах химических веществ называют кратными связями.

Длина, прочность и энергия связи

Ковалентные химические связи в молекулах органических соединений характеризуются двумя взаимосвязанными параметрами: длиной и прочностью (энергией связи). Сравнение этих характеристик приведено в следующей таблице.

Кратность связи	Межъядерное расстояние (длина связи), Å	Энергия связи, кДж/моль
Одинарная (C-C)	1,54	348
Двойная (C=C)	1,34	614
Тройная (C≡C)	1,20	839

Как видно из таблицы, самой короткой и самой прочной является тройная связь. Однако в этом случае речь идет о полном разрушении (разрыве) связи. Если же говорить о химической активности вещества, то есть о возможности разрыва только одной из связей (σ или π), то необходимо сравнивать характерные особенности σ - и π -связей по-отдельности:

1. Самой прочной является σ -связь, ее энергия составляет 82,3 кДж. Это связано, во-первых, с более эффективным осевым перекрыванием АО при образовании молекулярной орбитали (МО), а во-вторых, с тем, что σ -электроны находятся непосредственно между ядрами связываемых атомов. Энергия π -связи составляет 63,3 кДж.
2. π -электроны, находясь вне межъядерного пространства, более подвижны, чем σ -электроны, поэтому π -связь более поляризована, чем σ -связь.
3. Вокруг σ -связи возможно внутримолекулярное вращение атомов, в то время как вокруг π -связи такое вращение невозможно.

Механизмы образования химических связей

Под механизмом образования ковалентной полярной связи понимают способ образования общей электронной пары в молекуле. Существует два принципиальных механизма — обменный и донорно-акцепторный.

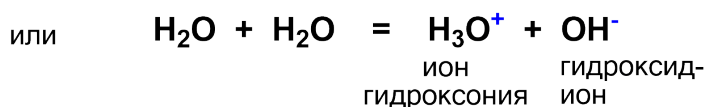
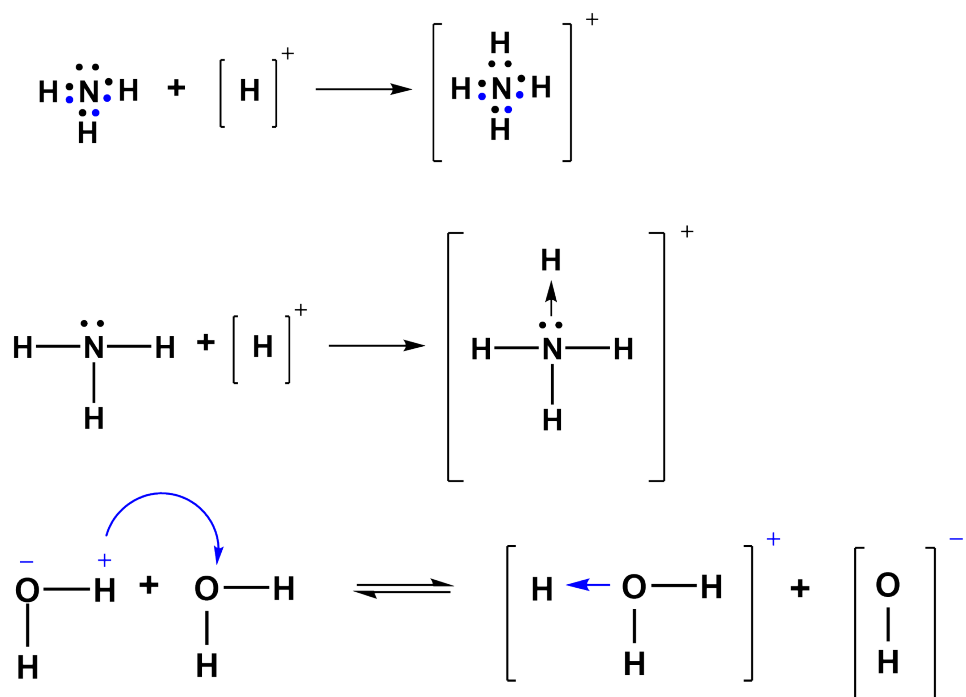
Определение

Обменный механизм — оба атома, образующие химическую связь, отдают на ее образование по одному валентному электрону в соответствии с правилом октета.

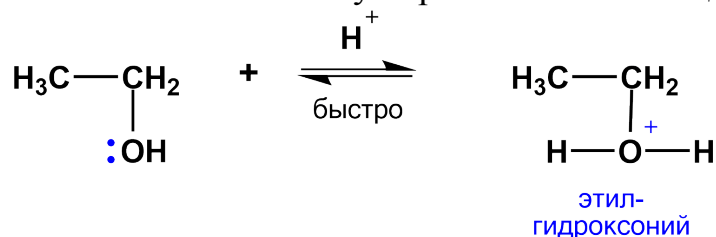
Определение

Донорно-акцепторный механизм — один из атомов, образующих связь, является донором электронной пары (то есть имеет избыточный отрицательный заряд), другой атом, обладая положительным зарядом, является акцептором и предоставляет свободную электронную орбиталь для образования связи.

Примером реализации донорно-акцепторного механизма является механизм образования иона аммония или иона гидроксония:



Примером образования донорно-акцепторной связи в органических соединениях является механизм протонирования спиртов, который аналогичен механизму образования иона гидроксония:



Определение

Ковалентная связь, образующаяся за счет электронной пары, принадлежащей одному из атомов, называется **донорно-акцепторной**.

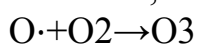
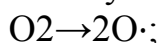
Гомолитический и гетеролитический разрыв химической связи

В зависимости от внешних условий и от энергии связи ковалентная химическая связь может разрываться двумя способами: гомолитически и гетеролитически.

Определение

Гомолитический разрыв связи — это такой разрыв, в результате которого каждый атом получает неспаренный электрон и образуются две частицы, имеющие сходное электронное строение — свободные радикалы.

Гомолитический разрыв характерен для неполярных или слабополярных молекул и требует большого количества энергии. Например, в результате грозового разряда из молекулы кислорода образуется два свободных радикала $O\cdot$, каждый из которых присоединяется к следующей молекуле кислорода и образует молекулу озона:



Образующиеся радикалы, имеющие неспаренный электрон, обладают высокой реакционной способностью, поэтому химические процессы, протекающие с участием таких частиц, часто носят «цепной» характер, их трудно контролировать, а в результате реакции получается набор продуктов замещения. Так, при хлорировании метана продуктами замещения являются хлорметан CH_3Cl , дихлорметан CH_2Cl_2 , хлороформ $CHCl_3$ и четыреххлористый углерод CCl_4 . Реакции с участием свободных радикалов протекают по обменному механизму образования химических связей.

В силу своей высокой реакционной способности свободные радикалы могут оказывать негативное воздействие на организм человека, разрушая клеточные мембраны, воздействуя на ДНК и вызывая преждевременное старение. Эти процессы связаны, в первую очередь, с пероксидным окислением липидов, то есть разрушением структуры полиненасыщенных кислот, образующих жир внутри клеточной мембраны.

Определение

Гетеролитический разрыв связи — это такой разрыв, при котором электронная пара остается у более электроотрицательного атома и образуются две заряженные частицы — ионы: катион (положительный) и анион (отрицательный).

В химических реакциях эти частицы выполняют функции «**нуклеофилов**» («фил» — от гр. *любить*) и «**электрофилов**», образуя химическую связь с партнером по реакции по донорно-акцепторному механизму. Частицы-нуклеофилы предоставляют электронную пару для образования новой связи. Другими словами, нуклеофил — электроноизбыточный химический реагент, способный взаимодействовать с электронодефицитными соединениями. Примерами нуклеофилов являются любые анионы (Cl^- , I^- , NO_3^- и др.), а также соединения, имеющие неподеленную электронную пару (NH_3 , H_2O).

Типы и механизмы реакций в органической химии

Реагент и субстрат

Существуют разные системы классификации органических реакций, которые основаны на различных признаках. Среди них можно выделить классификации:

- по *конечному результату реакции*, то есть изменению в структуре субстрата;
- по *механизму протекания реакции*, то есть по типу разрыва связей и типу реагентов.

Взаимодействующие в органической реакции вещества подразделяют на *реагент* и *субстрат*. При этом считается, что реагент атакует субстрат.

Определение

Реагент — вещество, действующее на объект — субстрат — и вызывающее в нем изменение химической связи. Реагенты делятся на радикальные, электрофильные и нуклеофильные.

Определение

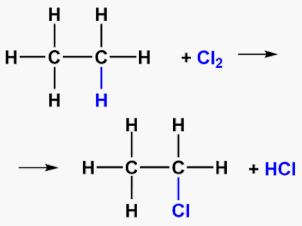
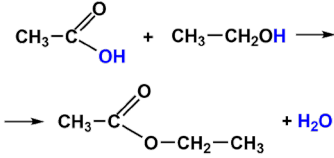
Субстратом, как правило, считают молекулу, которая предоставляет атом углерода для новой связи.

КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ ПО КОНЕЧНОМУ РЕЗУЛЬТАТУ (ИЗМЕНЕНИЮ В СТРУКТУРЕ СУБСТРАТА)

В органической химии различают четыре вида реакций по конечному результату и изменению в структуре субстрата: *присоединения*, *замещения*, *отщепления*, или *элиминирования* (от англ. *to eliminate* — удалять, отщеплять), и *перегруппировки (изомеризации)*. Такая классификация аналогична классификации реакций в неорганической химии по числу исходных реагентов и образующихся веществ, с изменением или без изменения состава. Классификация по конечному результату основана на формальных признаках, так как стехиометрическое уравнение, как правило, не отражает механизм реакции. Сравним типы реакций в неорганической и органической химии.

Тип реакции в неорганической химии	Пример	Тип реакции в органической химии	Разновидность и пример реакции
1. Соединение	$\text{Cl}_2 + \text{H}_2 = 2\text{HCl}$	Присоединение по кратным связям	Гидрирование $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow$ $\longrightarrow \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ Гидрогалогенирование

			$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HCl} \longrightarrow$ $\longrightarrow \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{Cl} \end{array}$
			<p>Галогенирование</p> $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Cl}_2 \longrightarrow$ $\longrightarrow \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$
			<p>Гидратация</p> $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HOH} \longrightarrow$ $\longrightarrow \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{OH} \end{array}$
2. Разложение	$2\text{H}_2\text{O}=2\text{H}_2+\text{O}_2$	Элиминирование	<p>Дегидрирование</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \longrightarrow$ $\longrightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2$
			<p>Дегидрогалогенирование</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{H} \end{array} \longrightarrow$ $\longrightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HCl}$
			<p>Дегалогенирование</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array} \longrightarrow$ $\longrightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Cl}_2$
			<p>Дегидратация</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{OH} \end{array} \longrightarrow$ $\longrightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$

3. Замещение	$\text{Zn} + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$	Замещение	
4. Обмен (частный случай — нейтрализация)	$\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	частный случай — этерификация	
5. Аллотропизация	графит \Leftrightarrow алмаз красн. бел. Ркрасн. \Leftrightarrow Р бел. ромб. пласт. Sромб. \Leftrightarrow Sпл аст.	Изомеризация	Изомеризация алканов $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \xrightarrow[100^\circ\text{C}]{\text{AlCl}_3} \text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$

Определение

Элиминирование — отщепление от молекулы органических соединений частиц (атомов или атомных групп) без замены их другими.

В зависимости от того, какие атомы отщепляются — соседние С–С или изолированные двумя-тремя или более атомами углерода –С–С–С–, –С–С–С–С–, могут образовываться соединения с *кратными связями* или *циклические соединения*. Отщепление галогеноводородов из алкилгалогенидов либо воды из спиртов происходит по правилу Зайцева.

Определение

Правило Зайцева: атом водорода Н отщепляется от наименее гидрогенизированного атома углерода.

Например, отщепление молекулы бромоводорода происходит от соседних атомов в присутствии щелочи, при этом образуется бромид натрия и вода.



Определение

Перегруппировка — химическая реакция, в результате которой происходит изменение взаимного расположения атомов в молекуле, перемещение кратных связей или изменение их кратности.

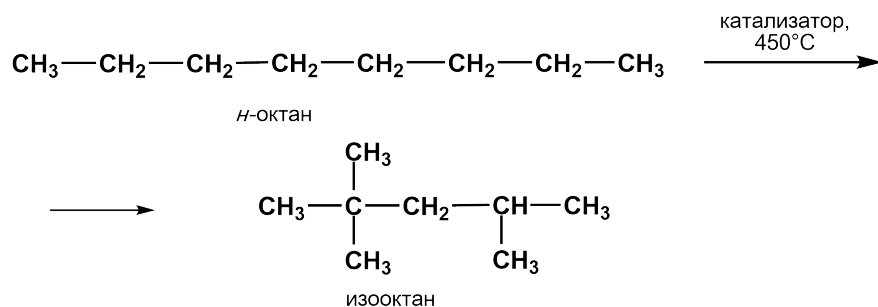
Перегруппировка может осуществляться с сохранением атомного состава молекулы (изомеризация) или с его изменением.

Определение

Изомеризация — частный случай реакции перегруппировки, приводящая к превращению химического соединения в изомер путем структурного изменения углеродного скелета.

Пере­груп­пиров­ка тоже может осу­ществ­лять­ся по го­мо­литичес­кому или ге­те­ро­литичес­кому ме­ха­низ­му. Мо­ле­ку­ляр­ные пе­ре­груп­пиров­ки могут клас­сифи­ци­ро­вать­ся по раз­ным при­зна­кам, на­при­мер по на­сы­щен­ности систем, по при­ро­де ми­гри­ру­ю­щей груп­пы, по сте­ре­оспе­ци­фич­ности и др. Мно­гие ре­ак­ции пе­ре­груп­пиров­ки име­ют спе­ци­фиче­ские на­зва­ния — пе­ре­груп­пиров­ка Кляй­зена, пе­ре­груп­пиров­ка Бек­мана и др.

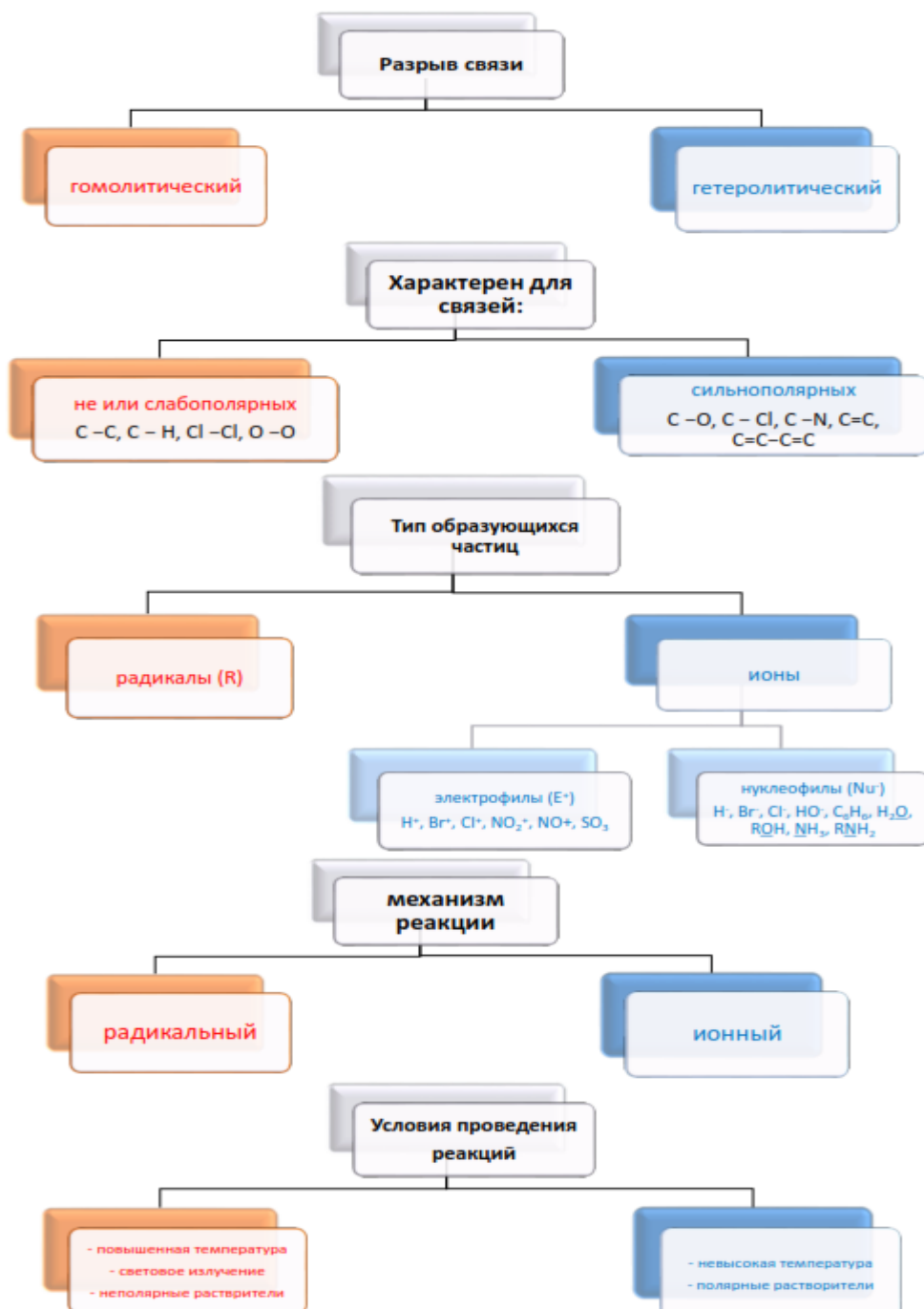
Ре­ак­ции изо­ме­ри­за­ции ши­ро­ко ис­поль­зу­ют­ся в про­мыш­лен­ных про­цес­сах, на­при­мер при пе­ре­ра­бот­ке не­ф­ти для по­вы­ше­ния ок­таново­го чис­ла бен­зи­на. При­ме­ром изо­ме­ри­за­ции яв­ля­ет­ся пре­вра­ще­ние *n*-ок­тана в изо­ок­тан:



КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПО ТИПУ РЕАГЕНТА

РАЗРЫВ СВЯЗИ

Разрыв связи в органических соединениях может гомолитическим и гетеролитическим.



Определение

Гомолитический разрыв связи — это такой разрыв, в результате которого каждый атом получает неспаренный электрон и образуются две частицы, имеющие сходное электронное строение — свободные **радикалы**.

Гомолитический разрыв характерен для **неполярных или слабополярных** связей, например C-C, Cl-Cl, C-H, и требует большого количества энергии.

Образующиеся радикалы, имеющие неспаренный электрон, обладают высокой реакционной способностью, поэтому химические процессы, протекающие с участием таких частиц, часто носят «цепной» характер, их трудно контролировать, а в результате реакции получается набор продуктов замещения. Так, при хлорировании метана продуктами замещения являются хлорметан CH_3Cl , дихлорметан CH_2Cl_2 , хлороформ CHCl_3 и четыреххлористый углерод CCl_4 . Реакции с участием свободных радикалов протекают по обменному механизму образования химических связей. Образующиеся в ходе такого разрыва связи радикалы обуславливают *радикальный механизм* протекания реакции. Радикальные реакции обычно протекают при повышенных температурах или при излучении (например, свет).

В силу своей высокой реакционной способности свободные радикалы могут оказывать негативное воздействие на организм человека, разрушая клеточные мембраны, воздействуя на ДНК и вызывая преждевременное старение. Эти процессы связаны, в первую очередь, с пероксидным окислением липидов, то есть разрушением структуры полиненасыщенных кислот, образующих жир внутри клеточной мембраны.

Определение

Гетеролитический разрыв связи — это такой разрыв, при котором электронная пара остается у более электроотрицательного атома и образуются две заряженные частицы — ионы: катион (положительный) и анион (отрицательный).

В химических реакциях эти частицы выполняют функции «**нуклеофилов**» («фил» — от гр. *любить*) и «**электрофилов**», образуя химическую связь с партнером по реакции по донорно-акцепторному механизму. Частицы-нуклеофилы предоставляют электронную пару для образования новой связи. Другими словами,

Определение

Нуклеофил — электроноизбыточный химический реагент, способный взаимодействовать с электронодефицитными соединениями.

Примерами нуклеофилов являются любые анионы (Cl^- , I^- , NO_3^- и др.), а также соединения, имеющие неподеленную электронную пару (NH_3 , H_2O).

Таким образом, при разрыве связи могут образоваться радикалы или нуклеофилы и электрофилы. Исходя из этого выделяют три механизма протекания органических реакций.

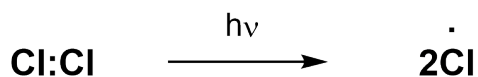
МЕХАНИЗМЫ ПРОТЕКАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Свободно-радикальный механизм: реакцию начинают свободные радикалы, образующиеся при *гомолитическом разрыве* связи в молекуле. Наиболее типичный вариант — образование радикалов хлора или брома при УФ-облучении.

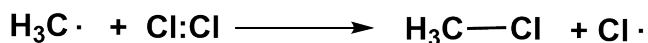
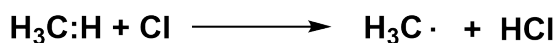
1. Свободно-радикальное замещение

метан бромметан

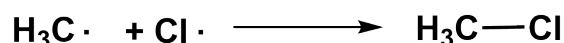
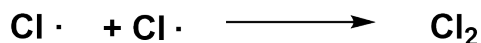
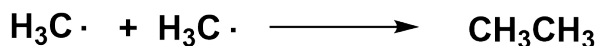
Инициирование цепи



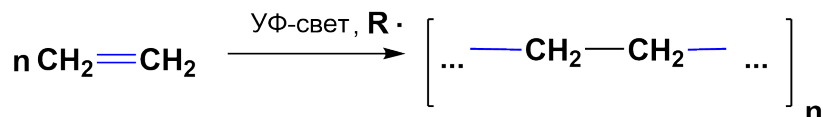
Рост цепи



Обрыв цепи



2. Свободно-радикальное присоединение



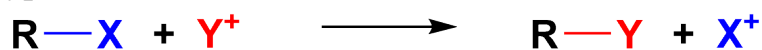
этен полиэтилен

Электрофильный механизм: реакцию начинают частицы-электрофилы, получающие положительный заряд в результате *гетеролитического разрыва* связи. Все электрофилы — кислоты Льюиса.

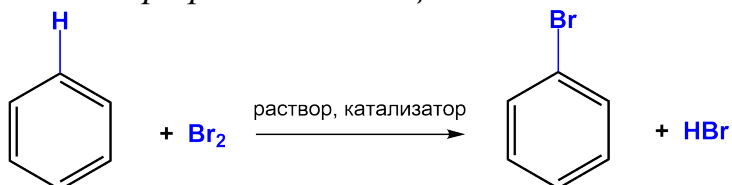
Такие частицы активно образуются под действием *кислот Льюиса*, которые усиливают положительный заряд частицы. Чаще других используются $\text{AlCl}_3, \text{FeCl}_3, \text{FeBr}_3, \text{ZnCl}_2$, выполняющие функции катализатора.

Местом атаки частицы-электрофила являются те участки молекулы, которые имеют повышенную электронную плотность, т. е. кратная связь и бензольное кольцо.

Общий вид реакций электрофильного замещения можно выразить уравнением:

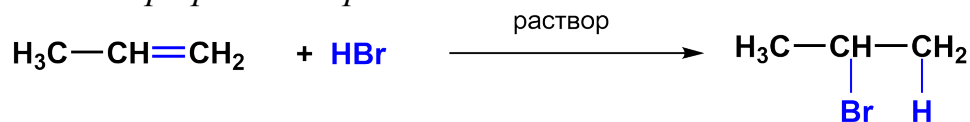


1. Электрофильное замещение

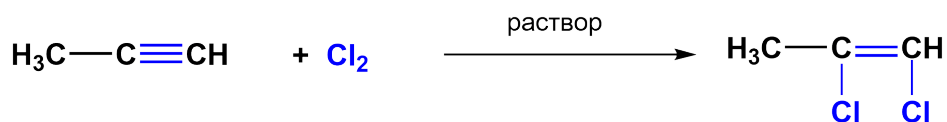


бензол бромбензол

2. Электрофильное присоединение



пропен 2-бромпропан



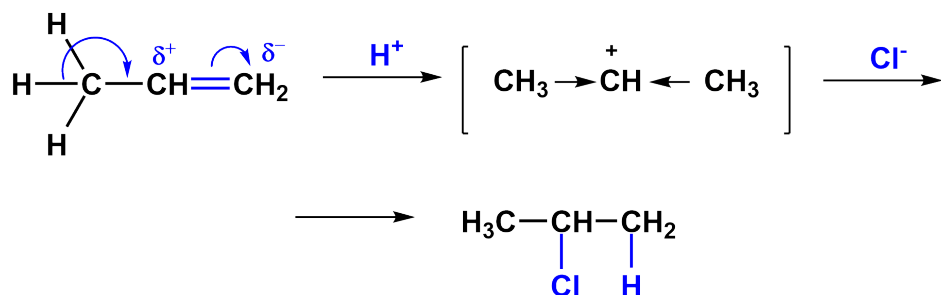
пропин 1,2-дихлорпропен

Присоединение к несимметричным непредельным углеводородам происходит в соответствии с правилом Марковникова.

Определение

Правило Марковникова: присоединение к несимметричным алкенам молекул сложных веществ с условной формулой НХ (где Х — это атом галогена или гидроксильная группа ОН-) атом водорода присоединяется к наиболее гидрогенизированному (содержащему больше всего атомов водорода) атому углерода при двойной связи, а Х — к наименее гидрогенизированному.

Например, присоединение хлороводорода НСl к молекуле пропена $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$.

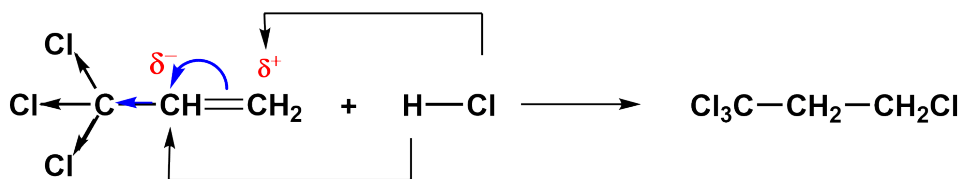


Реакция протекает по механизму электрофильного присоединения. За счет электронодонорного влияния CH_3 -группы электронная плотность в молекуле субстрата смещена к центральному атому углерода (индуктивный эффект), а затем по системе двойных связей — к концевому атому углерода CH_2 -группы (мезомерный эффект). Таким образом, избыточный отрицательный заряд локализован именно на этом атоме. Поэтому атаку начинает протон водорода H^+ , являющийся электрофильной частицей. Образуется положительно заряженный карбеновый ион $[\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3]^+$, к которому присоединяется анион хлора Cl^- .

Определение

Исключения из правила Марковникова: реакция присоединения протекает против правила Марковникова, если в реакцию вступают соединения, у которых атом углерода, соседний с атомом углерода двойной связи, оттягивает на себя частично электронную плотность, то есть при наличии заместителей, проявляющих значительный электроноакцепторный эффект ($-\text{CCl}_3, -\text{CN}, -\text{COOH}$ и др.).

Присоединение против правила Марковникова



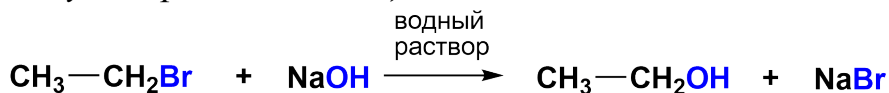
-I-эффект
группы CCl_3

Нуклеофильный механизм: реакцию начинают частицы-нуклеофилы, имеющие отрицательный заряд, образовавшиеся в результате *гетеролитического разрыва* связи. Все нуклеофилы — *основания Льюиса*.

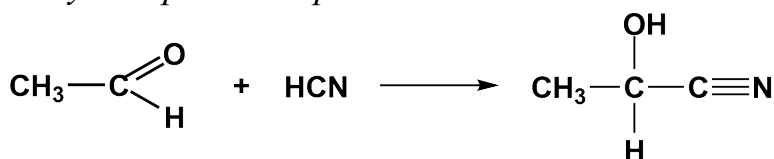
В нуклеофильных реакциях реагент (нуклеофил) имеет на одном из атомов свободную пару электронов и является нейтральной молекулой или анионом (Hal^- , OH^- , RO^- , RS^- , RCOO^- , R^- , CN^- , H_2O , ROH , NH_3 , RNH_2 и др.).

Нуклеофил атакует в субстрате атом с наименьшей электронной плотностью (т. е. с частичным или полным положительным зарядом). Первой стадией реакции нуклеофильного замещения является ионизация субстрата с образованием карбокатиона. При этом новая связь образуется за счет электронной пары нуклеофила, а старая претерпевает гетеролитический разрыв с последующим отщеплением катиона. Примером нуклеофильной реакции может служить нуклеофильное замещение (символ S_N) у насыщенного атома углерода, например щелочной гидролиз бромпроизводных.

1. Нуклеофильное замещение



2. Нуклеофильное присоединение



этаналь циангидрин

Литература: [1, 2, 3, 4, 5, 6]

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ ЗНАНИЙ

1. Какой удивительной способностью обладает углерод в сравнении с другими элементами?
2. Какие химические элементы входят в состав органических веществ?
3. Какие гомологические ряды вы знаете?
4. Что обозначает черточка в структурных формулах?
5. Какие открытия способствовали краху учения о витализме?
6. Какие вещества называются изомерами?
7. Естествознание как система наук о природе

8. Составные части естествознания и основные этапы его развития.
9. Материя: определение и виды материи в современном представлении.
10. Структурные уровни организации материи.
11. Уровни организации живых систем.
12. Какие соединения называют органическими?
13. Чем обусловлена большая разнообразие соединений Карбона?
14. Какие химические элементы входят в состав органических соединений?
15. Какие связи преобладают в органических соединениях?
16. Основные положения теории химического строения органических соединений Бутлерова?
17. Как классифицируют органические реакции?
18. Что такое изомерия?
19. Какие виды изомерии органических соединений вы знаете?
20. Какие типы гибридизации атома Карбона вы знаете?

Лекция 2. Тема: ПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Цель: сформировать общее понятие об углеводородах; ознакомить с природными источниками УВ: нефтью, природным газом, каменным углем; рассмотреть промышленную переработку нефти; рассмотреть гомологический ряд предельных УВ, строение молекулы алканов; ознакомить с изомерией предельных УВ, их физическими свойствами и основными способами получения; рассмотреть химические свойства алканов: реакции замещения, горения, термического разложения; ознакомить с применением алканов; ознакомить с классом циклоалканов и их свойствами.

Количество часов: 1 час.

План

1. Гомологический ряд алканов.
2. Химические свойства алканов.
3. Применение и способы получения алканов.
4. Циклоалканы.

Ключевые понятия и термины: предельные углеводороды, алканы, циклоалканы, углеводороды, парафины, гомология, изомерия, заместители, ИЮПАК, номенклатура, окисление, хлорирование, термическое разложение, изомеризация, галогенирование, бромирование, нитрирование, крекинг, окисление, изомеризация.

Определение

Углеводороды (УВ) - органические соединения, состоящие из атомов углерода и водорода.

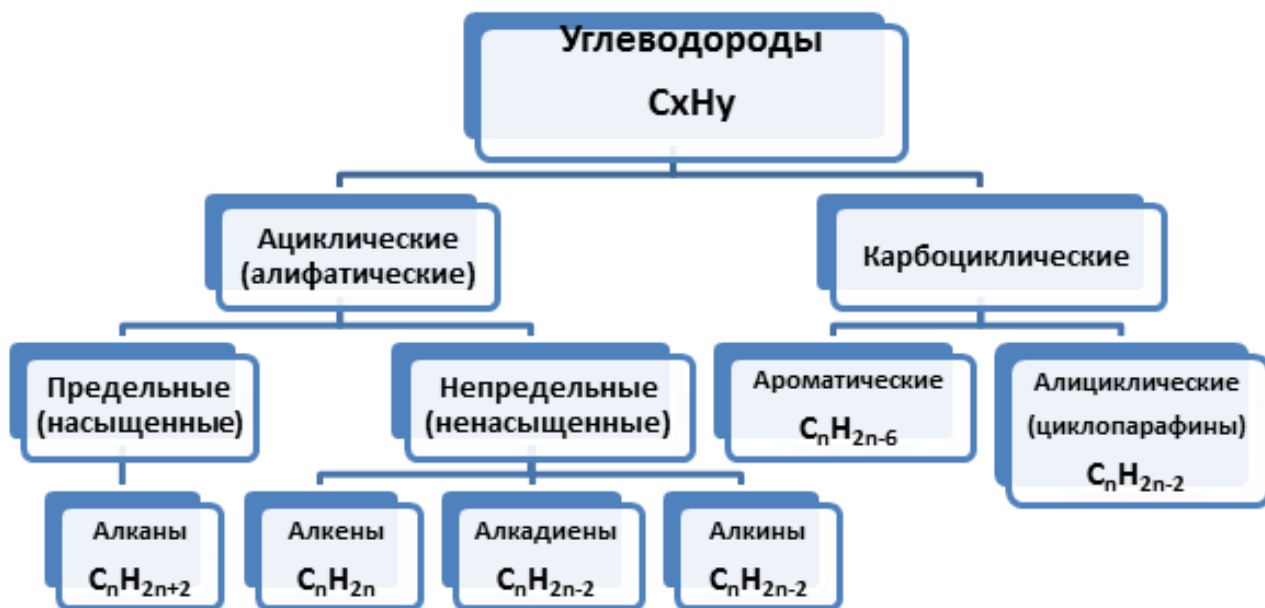
Все органические вещества можно подразделить на *циклические* и *ациклические*. Углеводороды являются только одним из классов органических соединений, их можно условно разделить на *предельные* и *непредельные*.

Предельные, или **насыщенные УВ**, не содержат кратных связей в структуре молекул.

Непредельные или **ненасыщенные УВ** содержат кратные связи - двойные или тройные.

Традиционно классификацию органических веществ проводят по строению углеводородной цепи, поэтому все УВ также подразделяются на незамкнутые (ациклические) и УВ с замкнутой цепью (карбоциклические). В свою очередь, класс ароматических УВ можно отнести и к классу непредельных соединений, так как в их структуре присутствуют кратные двойные связи. Другими словами: все ароматические соединения являются непредельными, но не все непредельные соединения - ароматические. В свою очередь, циклопарафины тоже могут быть предельными (насыщенными), а могут содержать в своей структуре кратные двойные связи и проявлять свойства ненасыщенных УВ.

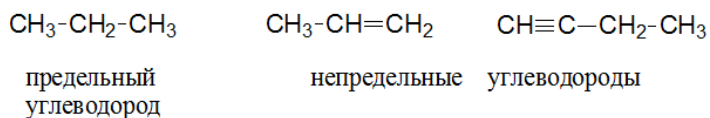
Схематично эту классификацию можно отобразить следующим образом:



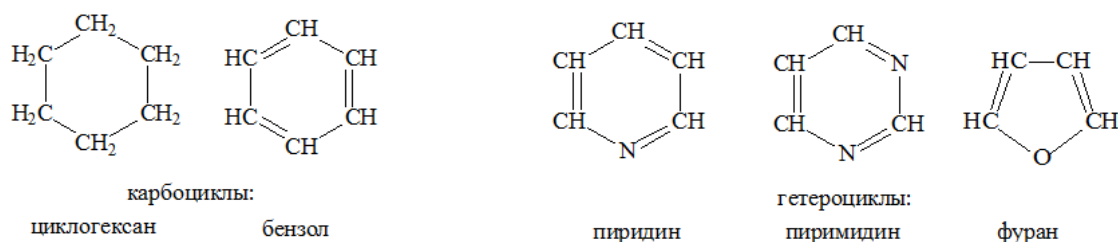
Углеводороды (УВ)		Класс УВ	Общая формула гомологического ряда	Суффикс в названии	Связи С-С	Гибридация
Ациклические	предельные	алканы	C_nH_{2n+2}	-ан	...(C-C)...	sp^3

ские (алифатич еские)	ые					
	непредел ьные	алкены	C_nH_{2n}	-ен	$\dots(C=C)\dots$	sp^2
		алкины	C_nH_{2n-2}	-ин	$\dots(C\equiv C)\dots$	sp
алкадие ны	-диен	$\dots(C=C)..(C=C)\dots$		$sp^3/ sp^2 / sp$		
Карбо- цикличес кие	ароматич еские	арены	C_nH_{2n-6}	-бензо л	ароматиче ская система C_6H_5 -	sp^2
	алицикли ческие	циклоал каны	C_nH_{2n}	цикло -.....- ан	замкнутый цикл $\dots(C=C)\dots$	sp^3

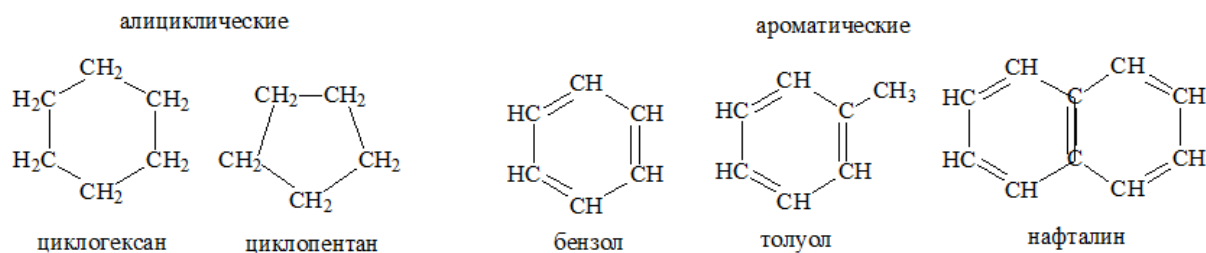
Ациклические соединения обычно подразделяют на предельные и непредельные (насыщенные и ненасыщенные) в зависимости от того, отсутствуют или присутствуют в их молекулах кратные углерод-углеродные связи:



Среди циклических соединений выделяют карбоциклические и гетероциклические. В молекулах карбоциклических соединений цикл образован только атомами углерода. В гетероциклах наряду с атомами углерода могут присутствовать и другие элементы, например O, N, S:



Карбоциклические соединения подразделяют на алициклические и ароматические. Ароматические соединения содержат в своём составе бензольное кольцо:

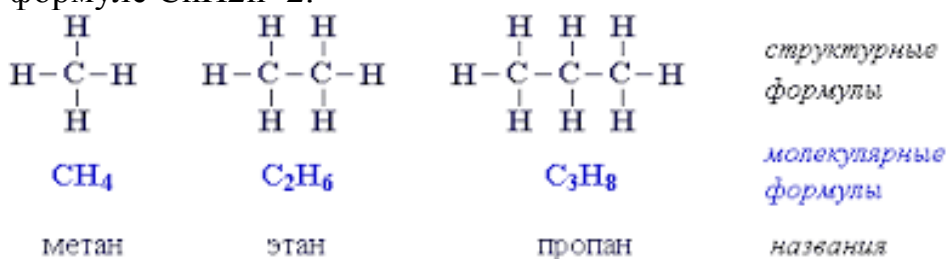


Общие химические свойства классов углеводородов

Теперь давайте дадим общую характеристику отдельным классам углеводородов и опишем их общие химические свойства. Более подробно все классы соединений будут рассматриваться в отдельных специальных темах. Начнем с предельных или насыщенных УВ. Представителями этого класса являются **алканы**.

Определение

Алканы (парафины) - углеводороды, в молекулах которых атомы связаны одинарными связями и состав которых соответствует общей формуле C_nH_{2n+2} .



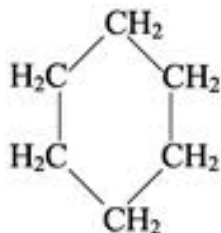
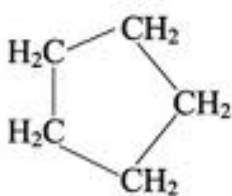
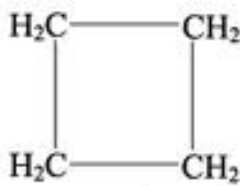
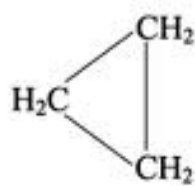
Алканы называют *насыщенными УВ* в соответствии с их химическими свойствами. Все связи в молекулах алканов одинарные. Перекрытие происходит по линии, соединяющей ядра атомов, то есть это σ -связи, поэтому в жестких условиях (высокая температура, УФ-облучение) алканы могут вступать в **реакции замещения, элиминирования (дегидрирования и ароматизации) и изомеризации** либо в реакции **расщепления**, то есть разрушения углеродной цепи.

Все реакции протекают преимущественно *по свободно-радикальному механизму*, когда в результате реакции происходит гомолитический разрыв связей и образуются высокореакционные частицы, имеющие неспаренный электрон - свободные радикалы. Связано это с низкой поляризацией связей С-Н и отсутствием участков с повышенной или пониженной электронной плотностью. Алканы не реагируют с заряженными частицами, так как связи в алканах не разрываются по гетеролитическому механизму. Алканы не могут вступать в реакции присоединения, так как из определения *насыщаемости связи* следует, что в молекулах с σ -связями, углерод проявляет максимальную валентность, где каждая из четырех связей образована одной парой электронов.

Циклоалканы (циклопарафины) также могут быть отнесены к классу предельных УВ, так как представляют собой карбоциклические соединения с одинарными σ -связями.

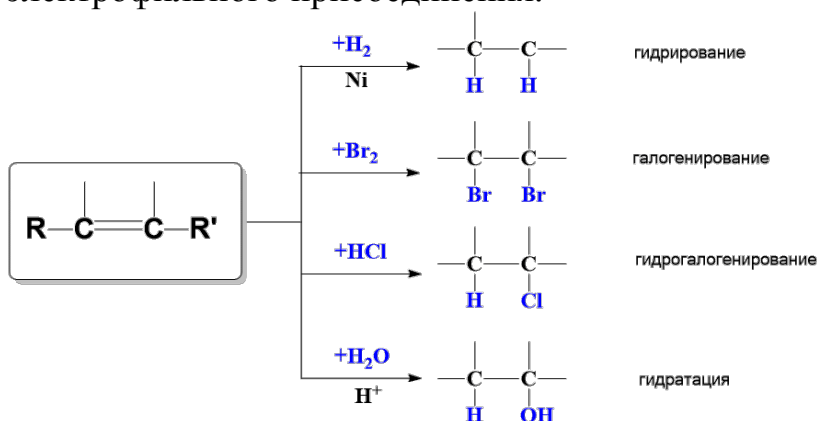
Определение

Циклоалканы (циклопарафины) - это циклические углеводороды, не содержащие в молекуле кратных связей и соответствующие общей формуле C_nH_{2n}



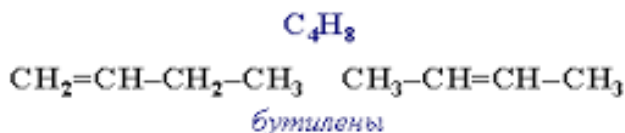
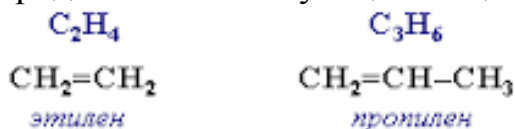
Циклоалканы также являются насыщенными углеводородами, то есть проявляют свойства, аналогичные алканам. В отличие от алканов, циклоалканы с малыми циклами (циклопропан и циклобутан) могут вступать в **реакции присоединения**, происходящие с разрывом связей и раскрытием цикла. Для остальных циклоалканов характерны **реакции замещения**, протекающие, аналогично алканам, по свободно-радикальному механизму.

К **непредельным (ненасыщенным) углеводородам**, согласно классификации, относятся **алкены, алкадиены и алкины**. Ароматические УВ также могут быть отнесены к непредельным соединениям. Свойство "непредельности" связано со способностью этих УВ вступать в **реакции присоединения** по кратным связям и образовывать, в конце концов, предельные УВ. Реакции присоединения включают реакции **гидрирования** (присоединение водорода), **галогенирования** (присоединение галогенов), **гидрогалогенирования** (присоединение галогенводородов), **гидратации** (присоединение воды), **полимеризации**. Большая часть этих реакций протекает по механизму электрофильного присоединения.



Определение

Алкены (олефины)- ациклические углеводороды, содержащие в молекуле, помимо одинарных связей, одну двойную связь между атомами углерода и соответствующие общей формуле C_nH_{2n} .



Для алкенов, помимо указанных реакций присоединения, характерны также реакции окисления с образованием гликолей (двухатомных спиртов), кетонов или карбоновых кислот, в зависимости от длины цепи и места расположения двойной связи. Подробно особенности протекания этих реакций рассматриваются в теме "*ОВР в органической химии*"

Определение

Алкадиены - ациклические углеводороды, содержащие в молекуле, помимо одинарных связей, две двойные связи между атомами углерода и соответствующие общей формуле C_nH_{2n-2} .

Расположение двойной связи в молекуле алкадиенов может быть различным:

кумулятивные диены (аллены): $-CH_2-CH=C=CH-CH_2-$

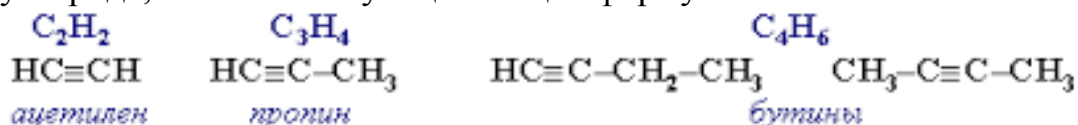
изолированные диены: $-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2-$

сопряженные диены: $-CH_2-CH=CH-CH=CH-CH_2-$

Наибольшее практическое применение имеют сопряженные алкадиены, в которых две двойные связи разделены одинарной связью, как, например, в молекуле бутадиена: $CH_2=CH-CH=CH_2$. На основе бутадиена синтезирован искусственный каучук. Поэтому основным практическим свойством алкадиенов является способность к полимеризации за счет двойных связей. Химические свойства сопряженных алкадиенов будут подробно рассмотрены в теме: "*Особенности химических свойств сопряженных диенов*"

Определение

Алкины - ациклические углеводороды, содержащие в структуре молекулы, помимо одинарных связей, одну тройную связь между атомами углерода, и соответствующие общей формуле C_nH_{2n-2} .



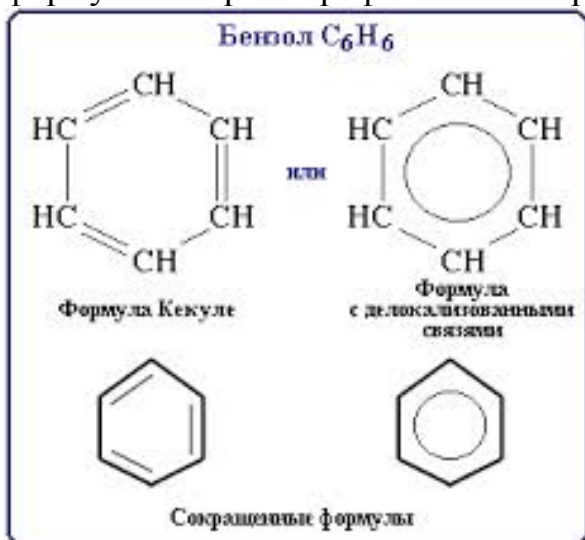
Алкины и алкадиены являются межклассовыми изомерами, так как отвечают одной общей формуле. Для алкинов, как и для всех непредельных УВ, характерны **реакции присоединения**. Реакции протекают по электрофильному механизму в две стадии - с образованием алкенов и их производных и далее с образованием предельных УВ. Причем первая стадия

протекает медленнее второй. Особенным свойством ацетилена, первого представителя ряда алкинов, является **реакция тримеризации** с получением бензола (реакция Зелинского). Особенности протекания этой и других реакций будут рассмотрены в теме "*Применение и получение аренов*".

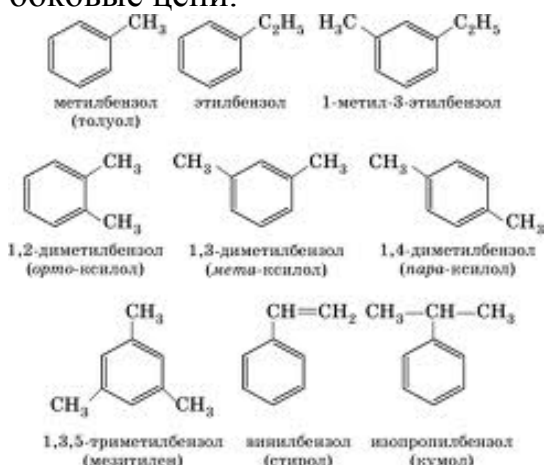
Определение

Ароматические углеводороды (арены) - карбоциклические углеводороды, в молекулах которых есть одно или несколько бензольных колец. Состав аренов с одним бензольным кольцом отвечает общей формуле C_nH_{2n-6} .

В основе всех ароматических соединений лежит бензольное ядро, формула которого графически изображается двумя способами:



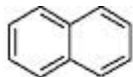
Формула с делокализованными связями означает, что электронные p-орбитали атомов углерода участвуют в сопряжении и образуют единую π -систему. Производные (гомологи) бензола образуются за счет замещения атомов водорода в кольце на другие атомы или группы атомов и образуют боковые цепи.



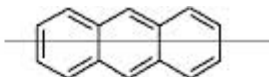
Поэтому для ароматических соединений ряда бензола характерны реакции по двум направлениям: **по бензольному кольцу**, и **"в боковую цепь"**. По бензольному кольцу (ядру) характерны реакции **электрофильного замещения**, так как наличие π -системы, то есть области повышенной электронной плотности, делает структуру бензола энергетически выгодной для воздействия электрофилов (положительных ионов). В отличие от

непредельных УВ, для которых характерны реакции электрофильного присоединения, ароматическая структура бензола обладает повышенной устойчивостью и нарушение ее энергетически невыгодно. Поэтому при электрофильной атаке происходит не разрыв π -связей, а замещение атомов водорода. Реакции "в боковую цепь" зависят от характера радикала-заместителя и могут протекать по разным механизмам.

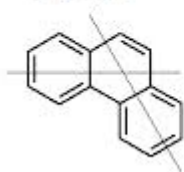
Ароматические соединения, имеющие в своей структуре несколько (два и более) конденсированных бензольных колец называются **полиядерными ароматическими УВ** и имеют свои тривиальные названия.



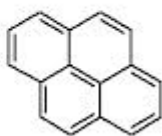
нафталин



антрацен (линейный)



фенантрен (ангулярный)



пирен (пери)

Литература: [1, 2, 3, 4, 5, 6]

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ ЗНАНИЙ

1. Какой вывод можно сделать о свойствах насыщенных углеводородов?
2. Какое значение имеет реакция горения насыщенных углеводородов?
3. Почему все связи в молекуле метана равноценные?
4. 2. Какой тип гибридизации характерен для атома Карбона в молекуле метана?
5. Напишите структурные формулы метана и бромометана? Какое вещество полярно?
6. Природные источники углеводородов: нефть, газ, каменный уголь.
7. Применение углеводородов.
8. Каковы особенности химического поведения диеновых углеводородов в реакциях присоединения?
9. Каучуки: природные и искусственные.

Лекция 3. Тема: ЭТИЛЕНОВЫЕ И ДИЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ.

Цель: ознакомить с гомологическим рядом этилена; рассмотреть строение молекул алкенов, виды изомерии, характерные для непредельных УВ, их физические свойства и основные способы получения; рассмотреть химические свойства алкенов: реакции присоединения, окисления, полимеризации; ознакомить с применением алкенов; ознакомить с классом алкадиенов; рассмотреть строение молекул, виды изомерии, номенклатуру, физические свойства и основные способы получения алкадиенов;

рассмотреть химические свойства алкадиенов: реакции присоединения и полимеризации; ознакомить с натуральным и синтетическим каучуком, резиной.

Количество часов: 1 час.

План

1. Гомологический ряд алкенов.
2. Химические свойства алкенов.
3. Применение и способы получения алкенов.
4. Алкадиены.
5. Основные понятия химии высокомолекулярных соединений.

Ключевые понятия и термины: алкены, номенклатура, рациональная, гибридизация, изомеры, структурная изомерия, изомерия положения кратной связи, цис-транс-изомерия, реакции присоединения, пи-связь, несимметричное строение, правило Морковникова, отщепление, правило Зайцева

Этиленовые углеводороды, алкены, олефины (от французского слова - Gas olefant - маслообразующий газ) - это углеводороды алифатического ряда, содержащие одну двойную связь.

Общая формула этиленовых углеводородов C_nH_{2n} . Они составляют гомологический ряд, первым представителем которого является этилен $CH_2=CH_2$.

Классификация и номенклатура

Названия этиленовые углеводороды по заместительной номенклатуре IUPAC образуют путем замещения суффикса -ан в названии соответствующего насыщенного углеводорода на -ен; положения двойной связи обозначают цифрой, при этом нумерация начинается с того конца цепи, к которому ближе расположен двойная связь:

- $CH_3-CH=CH-CH_2-CH_3$ (CH 3) -CH₃ - 5-метилгексен-2.

Для первых членов гомологического ряда более употребляемыми являются тривиальные названия - этилен, пропилен, бутилен и т.п., причем в названии первого представителя «этилен», по правилам IUPAC, предоставляется преимущество перед названием «этен». Иногда используют рациональную номенклатуру, по которой углеводород рассматривают как производную этилена, в котором атомы водорода замещены на радикалы:

- $CH_3-CH=CH_2$ - метилэтилен.

Для этиленовых углеводородов, начиная с C_4H_8 , характерная структурная изомерия (изомерия углеродного скелета, изомерия положения двойной связи), а также геометрическая (цис, транс) изомерия, что обусловлено значительным барьером вращения вокруг двойной связи. При нормальных условиях:

- первые четыре представителя алкенов - газы
- соединения C_5-C_{17} - бесцветные жидкости

- далее следуют твердые вещества

Физические свойства

Есть углеводороды практически нерастворимые в воде, ограниченно растворимые в спиртах и хорошо - в углеводородах, их галогенпроизводных, эфире.

Химические свойства

Реакционную способность этиленовых углеводородов определяет наличие в их молекуле двойной $C = C$ связи. Атомы углерода, соединенные двойной связью, находятся в sp^2 -гибридизованном состоянии и образуют δ - и π -связи, из которых π -связь менее прочный. Он состоит из двух базисных орбиталей - связующего и разрыхлительно, образованных за счет π -орбиталей атомов C.

Энергия связи - ~ 615 кДж / моль, длина - 0,134 нм, для этилена валентные углы равны 120° . Вследствие высокой поляризуемости и низкой энергии образования π -связи алкены достаточно легко вступают в реакции электрофильного присоединения по двойной связи. Есть углеводороды, которые взаимодействуют с галогенами с образованием вицинальных дигалогенопохидных; условия протекания реакции зависят от природы галогена (реакцию с F_2 проводят при температуре $-78^\circ C$, константа равновесия реакции йодирования очень мала). Известны методы замещения атомов водорода галогеном с сохранением двойной связи. Так, при взаимодействии олефинов с N-бромсукцинимид в CCl_4 в присутствии пероксидов (реакция Воля - Циглера) или солями хлорноватистой кислоты образуются α -галогенопроизводные.

Прямое галогенирование этиленовых углеводородов при температуре $400-600^\circ C$ также приводит к замещению атомов H, например, хлорированием пропилена получают хлористый аллил $CH_2ClCH = CH_2$, который является исходным продуктом в синтезе синтетического глицерина.

Эти реакции осуществляются по радикальному механизму. Подобно галогенам присоединяются к этиленовых углеводородов с образованием галогеногидринов и гипогалогенные кислоты ($HOCl$, $HOBr$, HOI).

Гидратация этиленовых углеводородов возможна только в присутствии кислотных катализаторов, например, H_2SO_4 , H_3PO_4 , $HClO_4$ и др. Таким образом, в промышленности из этилена и пропилена получают этиловый и изопропиловый спирты. Реакцию гидратации можно осуществить и в газовой фазе - при повышении температуры и давления, Kt - Al_2O_3 , $ZnCl_2$ и тому подобное. В присутствии кобальтовых катализаторов этиленовые углеводороды реагируют с CO и H_2 с образованием, в зависимости от условий, альдегидов или спиртов (так называемый оксосинтез). Присоединение H_2 к этиленовым углеводородам на гетерогенных катализаторах (металлические мелкодисперсные Ni, Pt, Pd), гомогенное каталитическое гидрирование (Kt - $[(C_6H_5)_3P]_3RhCl$ или $[(C_6H_5)_3P]_3RuClH$), восстановление с помощью диимида приводят к образованию соответствующих алканов. Есть углеводороды, которые вступают в реакцию

гидроборирования. Триалкилбор можно легко окислять в щелочной среде до соответствующего спирта.

В полярных средах этиленовые углеводороды реагируют с галогеноводородами с образованием алкилгалогенидов, присоединение электрофилов происходит по правилу Марковникова. В реакции с HBr или аминами порядок присоединения зависит от наличия или отсутствия примесей пероксидных соединений, поскольку в их присутствии отмечается противоположный правилу Марковникова эффект.

Алкены вступают в реакции АЕ со спиртами, кислотами, галогенангидридами и ангидридами карбоновых кислот (реакция Дарзана).

Присоединяются к солям переходных и платиновых металлов (Ag⁺, Ru⁺, Hg²⁺, Pb⁴⁺, Cu²⁺), образуя при этом р-комплексы, например.

FeCl₂ • C₂H₄ • H₂O реагируют с N₂O₃, N₂O₄, NOCl, IN₃ с образованием, как правило, кристаллических аддуктов.

Есть углеводороды, которые проявляют высокую алкилирующую способность - в присутствии кислот Льюиса (AlCl₃, BF₃, HF и др.) они реагируют с насыщенными углеводородами. Разветвленные алканы, которые образуются при этом, применяют как высокооктановые добавки к моторному топливу. В условиях реакции Фриделя - Крафтса бензол алкилируется этиленом в этилбензол (полупродукта в синтезе стиренов), пропиленом - до Кумены (изопропилбензену), который используют для получения ацетона и фенола. При повышенной температуре в присутствии катализаторов (кислоты, ZnCl₂ и т.д.).

Этиленовых углеводородов подвержены изомеризации: при этом происходит миграция двойной связи α-олефинов в β-положение, а также возможна изомеризация углеродного скелета. Большое практическое значение имеют процессы полимеризации этиленовых углеводородов.

Кислотные катализаторы вызывают катионную полимеризацию алкенов. Этилен при этих условиях полимеризуется достаточно трудно, пропилен и изобутилен в безводных средах образуют полимеры с очень длинными цепями. В присутствии 60% H₂SO₄ изобутилен димеризуется, гидрированием димера приводит к образованию изооктана. В присутствии свободных радикалов этиленовых углеводородов полимеризуются по цепному механизму. Свободнорадикальная полимеризация этилена в промышленности проводится под давлением 100 МПа и выше и при температуре 100 °С, процесс инициируется пероксидами или O₂ (следы). Пропилен и изобутилен по радикальному механизму полимеризуются плохо. Реакции нуклеофильного присоединения для этиленовых углеводородов менее характерны и ход их возможен только в условиях взаимодействия с сильными нуклеофилами, например, с металлоорганическими соединениями типа C₄H₉Li. К реакциям АН принадлежат анионная полимеризация этиленовых углеводородов (С применением катализатора Циглера - Натти).

Получение и применение в промышленности

В промышленности так получают высокомолекулярный полиэтилен, стереорегулярный изотактический полипропилен, этилен - пропиленовый

каучук. Реакционные карбены присоединяются к двойной связи с образованием циклопропанового фрагмента - циклопропанирования. Известны реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения и диеновый синтез. Есть углеводороды, которые легко окисляются и в зависимости от условий реакции окисления образуются различные вещества. Например, при действии KMnO_4 (в кислой среде) - смесь карбоновых кислот и кетонов, при действии KMnO_4 (слабощелочной раствор) - гликоли (реакция Вагнера), так же действует OsO_4 в органических растворителях; HIO_4 в присутствии OsO_4 расщепляет молекулы этиленовых углеводородов по двойной связи с образованием смеси карбонильных соединений. То же происходит при озонолитизации и разложении озонидов. Реакцию Вагнера и озонирование используют для определения строения этиленовых углеводородов. Действие молекулярного кислорода на этиленовые углеводороды в газовой фазе (150-300 ° C) в присутствии катализатора (Ag) приводит к образованию эпоксисоединений. Таким образом в промышленности синтезируют этилен- и пропиленоксид.

Эпоксиды образуются количественно при воздействии на этиленовых углеводородов надкислот или H_2O_2 в ацетонитриле.

При окислении этилена и пропилена кислородом воздуха (CuCl_2 и PdCl_2) получают соответственно ацетальдегид и ацетон. Известны также методы окисления этиленовых углеводородов, при которых привлекаются двойные связи; например в промышленности газофазным окислением пропилен получают акролеин, в результате окислительного аммонолиза образуется акрилонитрил. Основным способом добывания этиленовых углеводородов является использование нефтепродуктов и природного газа. Из газов жидкофазного и парофазного крекинга комбинацией методов различной адсорбции, глубокого охлаждения и ректификации под давлением можно выделить индивидуальные этиленовые углеводороды. В лабораторных условиях и в небольшом количестве в промышленности этиленовых углеводородов получают дегидратацией спиртов над Al_2O_3 или ThO_2 при температуре 400-420 ° C или с помощью кислотных дегидратных агентов (H_2SO_4 , ZnCl_2 , P_2O_5 и др.).

Метод удобен в случае получения низших олефинов, так как в случае более сложных этиленовых углеводородов реакция часто сопровождается изомеризацией. Есть углеводороды (Главным образом цис-изомеры) с заданным положением двойной связи можно получить пиролизом эфиров карбоновых кислот: разложением четвертичных аммониевых оснований (реакция Гофмана) гидрированием ацетиленовых углеводородов или дегидрированием алканов; действием алкилиденфосфоренив на карбонильные соединения (реакция Виттига), восстановительным сочетанием альдегидов и кетонов при обработке LiAlH_4 и др. Этиленовые углеводороды - основные исходные реагенты в химической промышленности. Из этилена и пропилена получают различные полимеры и эластомеры, эпоксисоединения, дихлорэтан, этанол, стирен и др.

Применение в медицине и фармации

Полиэтилен по-разному используется в фармации, во-первых, для изготовления упаковочных изделий (флаконов, шприцев, капельниц, пробок и др.) во-вторых, как скелетоутворюющий материал для матрицы в производстве таблеток.

Полиэтилен высокого давления с вазелиновым маслом является мазевой основой («Plastibas»). Композиции полиэтилена с вазелиновым маслом или полипропилена с минеральным маслом в определенных концентрациях («Plastibase», «Selene», «Plastonite», «Sguile») пригодны для приготовления мазей с ихтиолом, дегтем, перуанским бальзамом и др. Изобутилен - сырье для получения бутилкаучука, изопрена, трет-бутилового спирта; его используют для алкилирования фенолов при синтезе ПАВ. α -олефины состава C10-C18 задействованы в синтезе ЮАР, а также в получении высших спиртов.

Распространение в природе

Молекулы с двойной связью очень распространены в природе и играют важную биологическую роль. Например, в состав растительных жиров входят ненасыщенные и полиненасыщенные кислоты, многие растения содержат маслообразная смеси веществ, известные как терпены; в организме животных содержится витамин А (ретинол), некоторые алкены имеют свойства, характерные для феромонов. Так, один из высших гомологов этилена цис-9-трикозен (мускалур) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ является половым атроктантом самки домашней мухи. Самый алкен этилен - гормон роста растений, который контролирует созревания фруктов и появление в них окраску.

При воздействии на организм он вызывает общий наркоз. Введение двойной связи в молекулы может усилить или существенно изменить физиологическое действие вещества. Трихлорэтилен (C_2Cl_3) имеет значительно большую наркотическое действие по сравнению с хлороформом или этилхлоридом, а при введении в морфин алильного группы вместо метильной получают его антагонист.

Алкадиены — класс углеводородов, содержащих две двойных связи углерод-углерод, отвечающие общей формуле $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. Диены являются межклассовыми изомерами алкинов.

Название класса говорит само за себя: «ди-» — это два, «-ен» — двойная связь. В зависимости от взаимного расположения двойных связей, диены подразделяются на три группы:

- **аллены** с кумулированными двойными связями (1,2-диены)
— $\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$ —
- **сопряженные диены**, в которых двойные связи разделены одинарной (1,3-диены)
— $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$ —
- диены с **изолированными двойными связями**, в которых двойные связи разделены несколькими одинарными.
— $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}$ —

Физические свойства алкадиенов

Низшие диены — бесцветные *легкокипящие жидкости*. 1,3-Бутадиен и аллен (1,2-пропадиен) — *газы*

Таблица 1. Физические свойства некоторых диеновых углеводородов

Название	Формула	$t_{пл}, ^\circ C$	$t_{кип}, ^\circ C$	d_4^{20}
Аллен (пропадиен)	$H_2C=C=CH_2$	-153,2	-34,3	1,7870
Метилаллен (бутадиен-1,2)	$H_3C-CH=C=CH_2$	-136,2	-10,3	0,6940
Дивинил (бутадиен--1,3)	$H_2C=CH-CH=CH_2$	-108,9	- 4,5	0,6270
Пиперилен (пентадиен-1,3)	$H_3C-CH=CH-CH=CH_2$	-87,5	42	0,6760
Изопрен (2- метилбутадиен-1,3)	$H_2C=C-CH=CH_2$	-145,9	34,1	0,6810
Диизопропенил (2,3- диметилбутадиен-1,3)	$ \begin{array}{c} \\ CH_3 \\ \\ CH_3 \\ \\ H_2C=C-C=CH_2 \\ \\ CH_3 \end{array} $	-76,1	69,6	0,7260
Дивинилметан (пентадиен-1,4)	$H_2C=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$	-148,3	25,9	0,6610

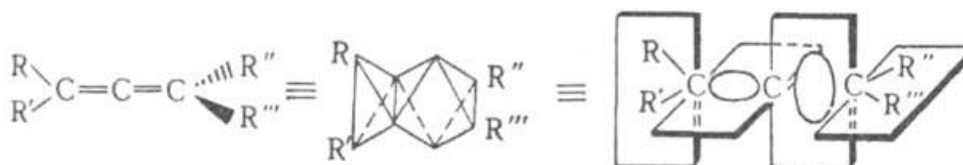
Алкадиены с изолированной двойной связью проявляют свойства обычных алкенов, то есть для них будут характерны реакции присоединения по кратной связи, полимеризация и окисление (см. тему "Химические свойства алкенов")

ИЗОМЕРИЯ АЛКАДИЕНОВ

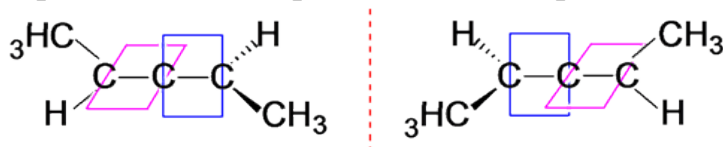
Для алкадиенов, как и для всех соединений непердельного ряда, характерны несколько типов изомерии:

- изомерия углеродного скелета
- изомерия положения двойных связей
- межклассовая изомерия с алкинами (отвечают одной общей формуле C_nH_{2n-2})
- геометрическая изомерия (наличие цис и транс-изомеров)

Особенностью строения гомологов алленов является **отсутствие цис-транс изомерии**. Это связано с неплоской структурой молекулы:



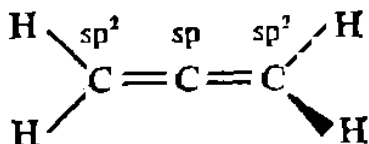
Вследствие минимального взаимного влияния заместителей, при несимметричном замещении аллены могут также существовать в виде зеркальных изомеров - энантиомеров.



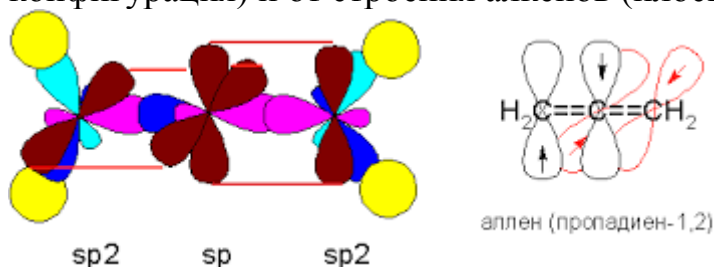
кумулярованные алкадиены (аллены)

Электронное строение алленов (кумулярованных алкадиенов).

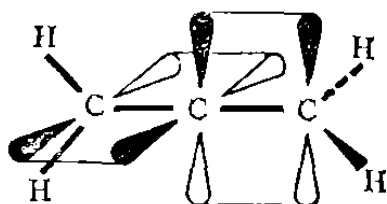
Особым характеристическим признаком алленов является то, что обе двойные углерод-углеродные связи находятся при одном и том же атоме углерода. Поэтому тип гибридизации атомов в алленах разный: средний атом углерода, образующий две двойные связи $=C=$ находится в состоянии sp -гибридизации, а атомы углерода, образующие, помимо двойной связи еще и по одной одинарной связи, - в состоянии sp^2 -гибридизации.



Пространственное строение аллена, первого представителя этого ряда также отличается и от пространственного строения алканов (тетраэдрическая конфигурация) и от строения алкенов (плоская конфигурация).



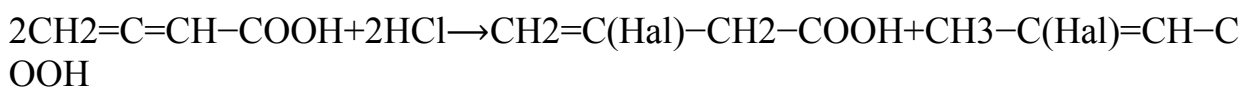
В молекуле аллена обе π -связи и концевые атомы водорода находятся в двух взаимно перпендикулярных плоскостях, при этом все три атома углерода расположены на одной линии. Длина связи $C=C$ составляет 0,131 нм.



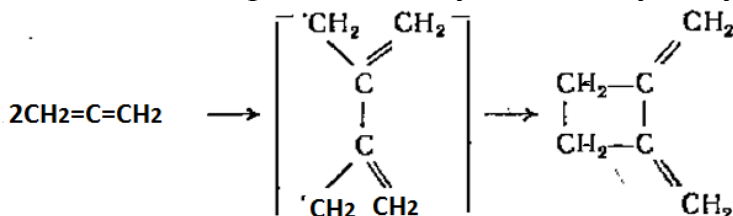
Аллены широко применяют в органическом синтезе. Они являются промежуточными продуктами при получении простагландинов, феромонов, витаминов, лекарственных препаратов и др. Аллены обнаружены среди метаболитов низших грибов, высших растений, а также продуктов жизнедеятельности морских гидробионтов и насекомых.

Химические свойства алленов

Для алленов, также как и для всех непредельных соединений характерны реакции присоединения по кратным связям и реакции полимеризации. Электрофильное и радикальное присоединения к алленам происходят легче, чем к олефинам, из-за наличия двух соседних связей $C=C$. Так, алленовые группировки, сопряженные с электроноакцепторными группами (например, $-CH_2COOH$), легко присоединяют по кратной связи нуклеофилы (например NaI^- или OH^-), при этом образуется смесь продуктов присоединения:



Аллены способны полимеризоваться с образованием смеси гомологов (от ди- до гексамеров); при димеризации происходит циклизация и получаются производные циклобутана. Впервые производные циклобутана из аллена по бирадикальному механизму получил Лебедев



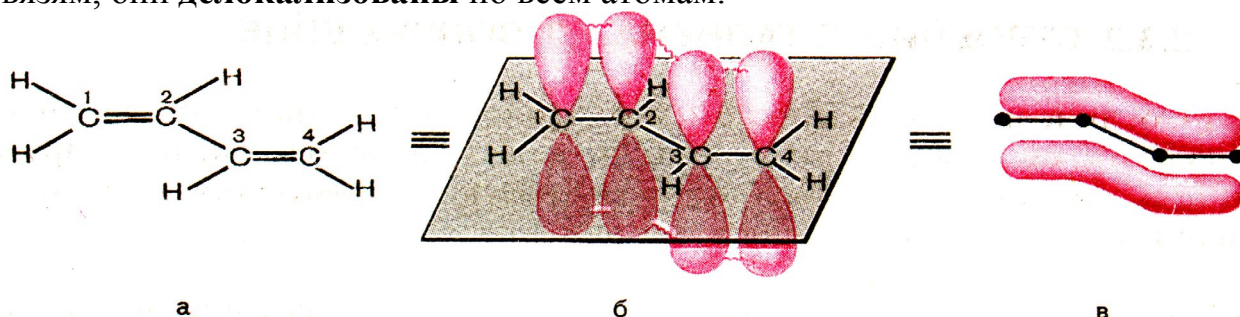
Получение алленов

Аллены можно синтезировать с помощью реакций элиминирования, то есть теми же способами, что и соединения с одной двойной связью, а именно

- дегалогенированием (- Hal₂),
- дегидрогалогенированием (- HHal),
- дегидратацией (- HOH).

Строение сопряженных алкадиенов

В сопряженных диенах p-электронные облака двойных связей перекрываются между собой и образуют единое π-электронное облако. В сопряженной системе p-электроны уже не принадлежат определенным связям, они **делокализованы** по всем атомам:



Цепь сопряжения может включать и больше, чем две двойные связи. В этом случае речь идет уже не о алкадиенах, а о триенах, тетраенах и т.д. В этом случае работает следующая закономерность:

чем длиннее цепь сопряжения, тем больше делокализация p-электронов и тем устойчивее молекула.

Наличие в молекуле системы сопряженных связей определяет особенности химических свойств сопряженных диенов.

Литература: [1, 2, 3, 4, 5, 6]

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ ЗНАНИЙ

1. Почему все связи в молекуле метана равноценные?

2. Какой тип гибридизации характерен для атома Карбона в молекуле метана?
3. Напишите структурные формулы метана и бромометана? Какое вещество полярно?
4. Природные источники углеводородов: нефть, газ, каменный уголь.
5. Применение углеводородов.
6. Каковы особенности химического поведения диеновых углеводородов в реакциях присоединения?
7. Каучуки: природные и искусственные.

Лекция 4. Тема: АЦЕТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ.

Цель: ознакомить с гомологическим рядом ацетиленовых углеводородов; рассмотреть строение молекулы ацетиленовых углеводородов, виды изомерии, характерные для ацетиленовых УВ, их физические свойства и основные способы получения; рассмотреть химические свойства алкинов: реакции присоединения, окисления, тримеризации ацетиленовых углеводородов в бензол, взаимодействие с основаниями; ознакомить с применением алкинов.

Количество часов: 1 час.

План

1. Химия и организм человека.
 1. Химические элементы в организме человека.
 2. Органический и Гомологический ряд алкинов.
 3. Химические свойства и применение алкинов.

Ключевые понятия и термины: ацетиленовые углеводороды, алкины, органический ряд, гомологический ряд, алкины, sp-гибридизация, двойное присоединение, этин, ацетилен, структурная изомерия, изомерия углеродного скелета, изомерия положения кратной связи, изомерия положения заместителей, межклассовая изомерия, гидрирование, галогенирование, гидрогалогенирование, правило Марковникова, гидратация, качественная реакция, димеризация, ароматизация, полимеризация, реакции замещения, реакция Велера Ф.

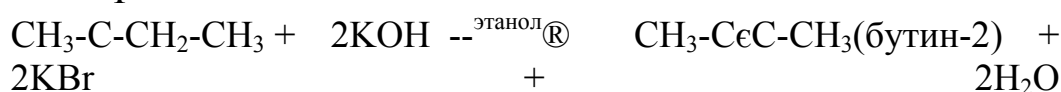
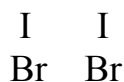
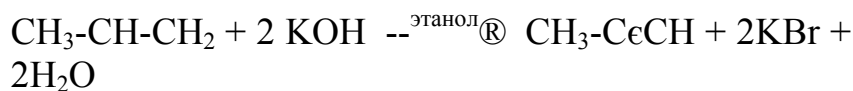
Ацетиленовыми углеводородами (алкинами) называются непредельные (ненасыщенные) углеводороды, содержащие в молекуле одну тройную связь и имеющие общую формулу C_nH_{2n-2} . Родоначальником гомологического ряда этих углеводородов является ацетилен $HC\equiv CH$. Изомерия

Алкинам свойственна изомерия углеродного скелета (начиная с C_5H_8), изомерия положения тройной связи (начиная с C_4H_6) и межклассовая изомерия с алкадиенами. Получение

- 1) В промышленном масштабе для технических целей ацетилен получают высокотемпературным пиролизом метана.



2) Алкины можно получить из дигалогенопроизводных парафинов отщеплением галогеноводорода при действии спиртового раствора щелочи. Атомы галогена при этом могут быть расположены как у соседних атомов углерода, так и у одного углеродного атома.



3) Ацетилен получают также из ацетиленида (карбида) кальция при разложении его водой.



Физические

свойства

По физическим свойствам алкины напоминают алкены и алканы. Температуры их плавления и кипения увеличиваются с ростом молекулярной массы. В обычных условиях алкины $\text{C}_2\text{-C}_3$ - газы, $\text{C}_4\text{-C}_{16}$ - жидкости, высшие алкины - твердые вещества. Наличие тройной связи в цепи приводит к повышению температуры кипения, плотности и растворимости их в воде по сравнению с олефинами и парафинами. Физические свойства некоторых алкинов сведены в таблице. Таблица. Физические свойства некоторых алкинов

Название	Формула	$t^\circ\text{пл.},$ $^\circ\text{C}$	$t^\circ\text{кип.},$ $^\circ\text{C}$	d_4^{20}
Ацетилен	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	-80,8	-83,6	0,565 ¹
Метилацетилен	$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CH}$	-102,7	-23,3	0,670 ¹
Бутин-1	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{CH}$	-122,5	8,5	0,678 ²
Бутин-2	$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CH}_3$	-32,3	27,0	0,691
Пентин-1	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH}$	-98,0	39,7	0,691
Пентин-2	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{C-CH}_3$	-101,0	56,1	0,710
3-Метилбутин-1	$\text{CH}_3\text{-CH-C}\equiv\text{CH}$ $\begin{array}{c} \text{I} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-	28,0	0,665
¹ При ² При 0°C.	температуре			кипения.

Химические

свойства

Углеродные атомы в молекуле ацетилена находятся в состоянии sp-

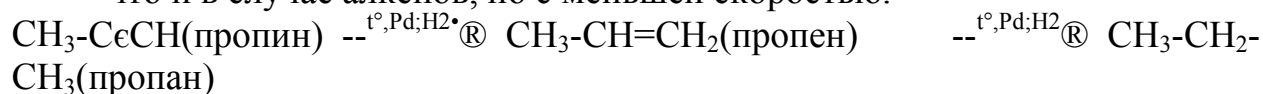
гибридизации. Это означает, что каждый атом углерода обладает двумя гибридными sp- орбиталями, оси которых расположены на одной линии под углом 180° друг к другу, а две p- орбитали остаются негибридными. sp- Гибридные орбитали двух атомов углерода в состоянии, предшествующем образованию тройной связи и связей С-Н. По одной из двух гибридных орбиталей каждого атома углерода взаимно перекрываются, приводя к образованию s- связи между атомами углерода. Каждая оставшаяся гибридная орбиталь перекрывается с s- орбиталью атома водорода, образуя s- связь С-Н.

Схематическое изображение строения молекулы ацетилена (ядра атомов углерода и водорода на одной прямой, две p- связи между атомами углерода находятся в двух взаимно перпендикулярных плоскостях)

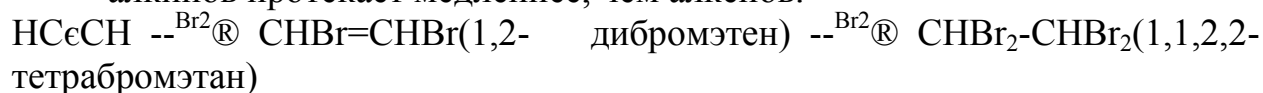
Две негибридные p- орбитали каждого атома углерода, расположенные перпендикулярно друг другу и перпендикулярно направлению s- связей, взаимно перекрываются и образуют две p- связи. Таким образом, тройная связь характеризуется сочетанием одной s- и двух p- связей. Для алкинов характерны все реакции присоединения, свойственные алкенам, однако у них после присоединения первой молекулы реагента остается еще одна p- связь (алкин превращается в алкен), которая вновь может вступать в реакцию присоединения со второй молекулой реагента. Кроме того, "незамещенные" алкины проявляют кислотные свойства, связанные с отщеплением протона от атома углерода, составляющего тройную связь (сС-Н).

I. Реакции присоединения

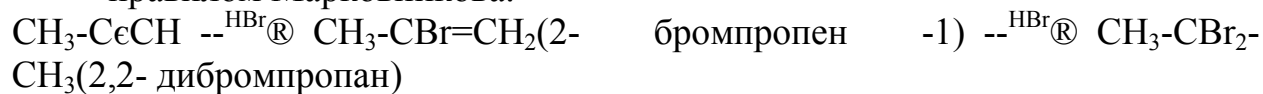
1) Гидрирование. Гидрирование алкинов осуществляется при нагревании с теми же металлическими катализаторами (Ni, Pd или Pt), что и в случае алкенов, но с меньшей скоростью.



2) Галогенирование. Алкины обесцвечивают бромную воду (качественная реакция на тройную связь). Реакция галогенирования алкинов протекает медленнее, чем алкенов.

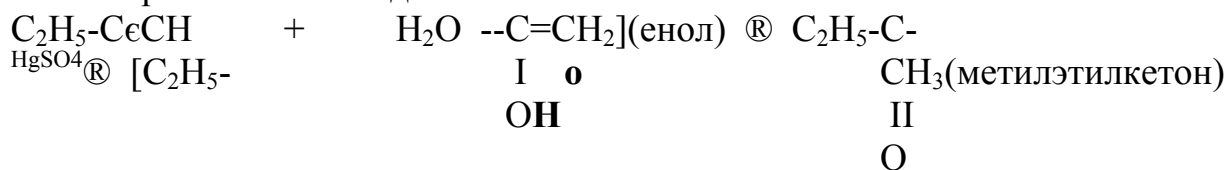


3) Гидрогалогенирование. Образующиеся продукты определяются правилом Марковникова.

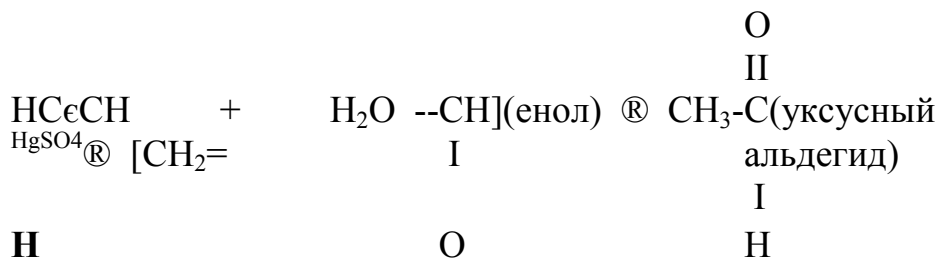


4) Гидратация (реакция Кучерова). Присоединение воды осуществляется в присутствии сульфата ртути. Эту реакцию открыл и исследовал в 1881 году М.Г.Кучеров. Присоединение воды идет по правилу Марковникова, образующийся

при этом неустойчивый спирт с гидроксильной группой при двойной связи (так называемый, енол) изомеризуется в более стабильное карбонильное соединение - кетон.

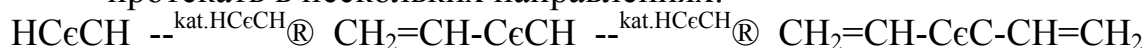


В случае гидратации собственно ацетилена конечным продуктом является альдегид.



a) Под воздействием комплексных солей меди происходит димеризация и линейная тримеризация ацетилена.

5) Полимеризация. Ацетиленовые углеводороды ввиду наличия тройной связи склонны к реакциям полимеризации, которые могут протекать в нескольких направлениях:



b) При нагревании ацетилена в присутствии активированного угля (реакция Зелинского) осуществляется циклическая тримеризация с образованием бензола.



II. Кислотные

свойства

Водородные атомы ацетилена способны замещаться металлами с образованием ацетиленидов. Так, при действии на ацетилен металлического натрия или амида натрия образуется ацетиленид натрия. $\text{HC}\equiv\text{C}\text{H} \xrightarrow{\text{NaNH}_2} \text{HC}\equiv\text{CNa} + \text{NH}_3$

Ацетилениды серебра и меди получают взаимодействием с аммиачными растворами соответственно оксида серебра и хлорида меди. $\text{HC}\equiv\text{C}\text{H} + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} \text{ ®} \text{AgC}\equiv\text{CAg} + 4\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$

Ацетилениды серебра, меди обладают исключительной взрывчатостью. Они легко разлагаются при действии соляной кислоты. $\text{AgC}\equiv\text{CAg} + 2\text{HCl} \text{ ®} \text{HC}\equiv\text{C}\text{H} + 2\text{AgCl}\downarrow$

Данным свойством ацетиленидов пользуются при выделении ацетиленовых углеводородов из смесей с другими газами.
Применение

При горении ацетилена в кислороде температура пламени достигает 3150°C, поэтому ацетилен используют для резки и сварки металлов. Кроме того, ацетилен широко используется в органическом синтезе разнообразных веществ - например, уксусной кислоты, 1,1,2,2-тетрахлорэтана и др. Он является одним из исходных веществ при производстве синтетических каучуков, поливинилхлорида и других полимеров.

Литература: [1, 2, 3, 4, 5, 6]

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ ЗНАНИЙ

1. Какие реакции лежали в основе принципа действия карбидных фонарей, применяемых для освещения в 19-ом веке?
2. Какие углеводороды получатся при действии металлического натрия на следующие смесь йодистого метила и йодистого этила?
3. Уменьшится или увеличится объем газа при превращении метана в ацетилен и во сколько раз?
4. Какое свойство ацетилена используется во время сварки металлов?
5. Какие химические свойства проявляют алкины?

Лекция 5. Тема: АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ. ПРИРОДНЫЕ ИСТОЧНИКИ УГЛЕВОДОРОДОВ.

Цель: познакомить с ароматическими соединениями и ароматической связью; рассмотреть строение молекулы бензола, физические свойства и основные способы его получения; дать понятие о видах изомерии и номенклатуре гомологов бензола; познакомить с химическими свойствами бензола (и его гомологов); рассмотреть применение бензола и его гомологов

Количество часов: 1 час.

План

1. Гомологический ряд аренов.
6. Химические свойства аренов.
7. Применение и получение аренов.
8. Нефть.
9. Природные и попутный нефтяной газы.
10. Каменный уголь.

Ключевые понятия и термины: ароматические углеводороды, арены, нефть, природный газ, каменный уголь, попутный нефтяной газ, бензен, гомологи, изомерия, ядохимикаты, взрывчатые вещества, электрофильное замещение, галогенирование, нитрирование, алцинирование, реакция

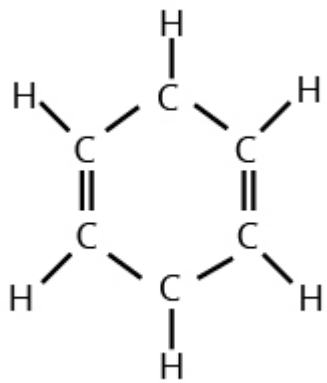
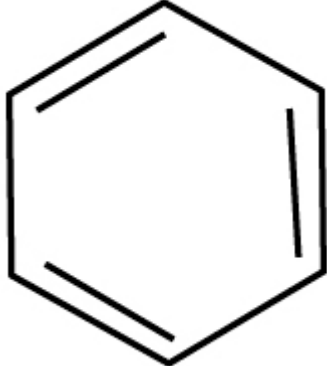
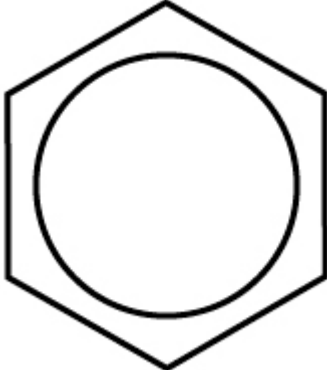
Фриделя-Крафта, гидрирование, окисление, присоединение, пестициды, ароматический углеводород, акцептор, гибридизация, гомология, горение группа функциональная, донорное (электродонорное) свойство, формула структурная.

Арены (ароматические углеводороды) – органические соединения, имеющие общую формулу C_nH_{2n-6} , а в составе молекулы бензольное кольцо (ядро).

Бензольное кольцо – это циклическая группа шести атомов углерода; структуру в виде кольца предложил Ф. А. Кекуле в 1865 г.

Простейшим представителем аренов является бензол C_6H_6 . Среди других представителей можно отметить, например, кумол (изопропилбензол) $C_6H_5CH(CH_3)_2$.

Формулы бензола

<p>Полная структурная (формула, предложенная Ф.А. Кекуле)</p>	
<p>Сокращенная структурная (формула, предложенная Ф.А. Кекуле)</p>	
<p>Сокращенная структурная с сопряженными связями</p>	

Бензол – первый представитель класса аренов (ароматических углеводородов). Каждый атом углерода в молекуле бензола C_6H_6 имеет 4 валентных электрона: s^1p^3 . Тип гибридизации атомов углерода в бензольном кольце молекулы аренов, как и у алкенов, – sp^2 .

sp^2 гибридизация – это смешивание одного s и двух p электронных облаков и образование трёх одинаковых (гибридных). Гибридные облака участвуют в образовании 3 δ -связей, лежащих на плоскости. Оставшееся у каждого из шести атомов углерода негибридизованное третье p -облако имеет форму гантели. Шесть p -облаков, перекрываясь с соседними над и под плоскостью δ -связей, участвует в образовании общего 6-электронного облака, которое является общим для всех атомов углерода.

Свойства бензола и других ароматических соединений и их обусловленность электронным строением молекулы бензола.

Физические и химические свойства бензола и его гомологов

Физические свойства бензола

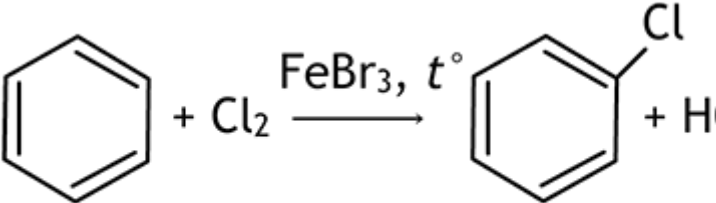
Бензол – бесцветная жидкость с характерным запахом, которая кипит при $80,1\text{ }^\circ\text{C}$, $\rho = 0,876\text{ г/см}^3$. Бензол очень огнеопасен!

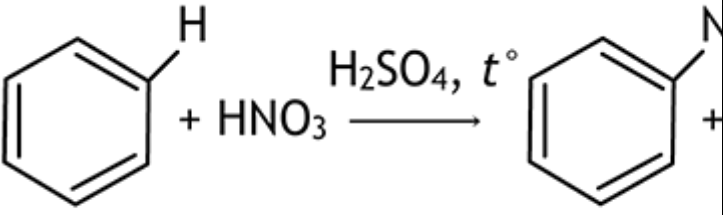
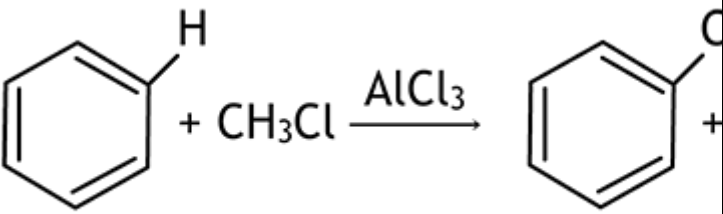
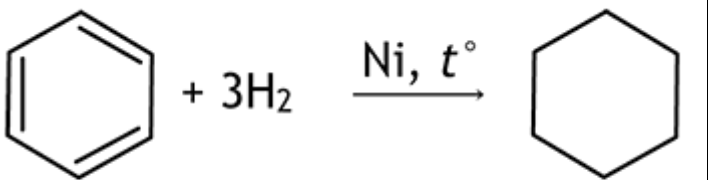
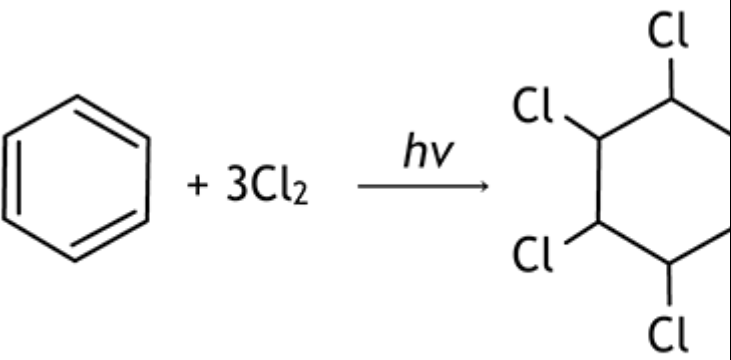
Бензол является хорошим растворителем. В пробирку нальем 1 мл дистиллированной воды и добавим несколько капель масла. Масло не растворяется в воде даже после перемешивания содержимого. Во вторую пробирку нальем 1 мл бензола. Перемешаем содержимое. Масло растворяется в бензоле. Однако ввиду высокой токсичности, использование бензола в качестве растворителя нежелательно.

Сопряжение π -связей в молекуле бензола

Образование π -связей в молекуле бензола обусловлено тем, что негибридизованные облака образуют общие электронные плотности в виде колец над и под плоскостью молекулы бензола. Обратите внимание, что в результате образуется общее π -электронное облако, а все связи между атомами углерода в молекуле бензола оказываются одинаковыми (их еще называют *полуторными*). Именно π -электронные облака являются объяснением того факта, что – в отличие от первоначального варианта представления молекулярной формулы бензола с чередованием одинарных и двойных связей – бензол не проявляет выраженных свойств алкенов.

Химические свойства бензола

<p>Реакции замещения (как алканы)</p>	<p>Галогенирование</p>	<p>Реакция происходит в присутствии катализатора (соли $FeBr_3$, $AlCl_3$, $AlBr_3$):</p> 
---------------------------------------	------------------------	---

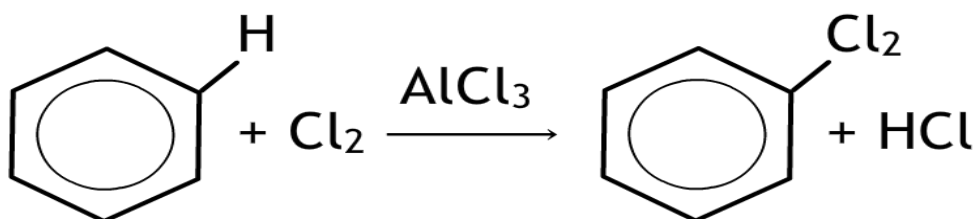
	Нитрование	 Бензол + HNO ₃ $\xrightarrow{H_2SO_4, t^\circ}$ Нитробензол
	Алкилирование	 Бензол + CH ₃ Cl $\xrightarrow{AlCl_3}$ Метилбензол
Реакции присоединения (как алкены)	Каталитическое гидрирование	 Бензол + 3H ₂ $\xrightarrow{Ni, t^\circ}$ Циклогексан
	Радикальное хлорирование	 Бензол + 3Cl ₂ $\xrightarrow{h\nu}$ Гексахлорциклогексан
Окисление	Горение	$2C_6H_6 + 15O_2 \rightarrow 12CO_2 + 6H_2O$
	Взаимодействие с перманганатом калия	Не обесцвечивает раствор перманганата калия (реакция не идёт)

Горение бензола

Бензол горит жёлтым коптящим пламенем, если внести в пламя стекло, на нем быстро оседает слой копоти.

Электрофилы – это положительно заряженные частицы, имеющие свободную орбиталь на внешнем электронном уровне и способные образовывать новые ковалентные связи за счёт пары электронов другой молекулы. К электрофилам относятся молекулы галогенов, SO₃ и молекулы с сильнополяризованной связью (HCOO⁻Br⁺).

Электрофильное замещение в ароматических соединениях можно представить реакцией присоединения-отщепления. Эта реакция проходит в несколько стадий.



При инициации реакции молекула хлора распадается на два иона. Катализатор, например, AlCl_3 , присоединяя ион хлора Cl^- , приобретает отрицательный заряд. Оставшийся ион хлора Cl^+ , который является электрофилом, присоединяется к образовавшемуся на катализаторе отрицательному иону AlCl_4^- . Образованное соединение называется π -комплексом. Этот комплекс вступает в реакцию с молекулой бензола, обеспечивая присоединение ионов хлора Cl^+ к атомам углерода.

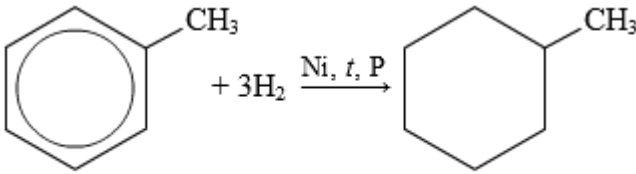
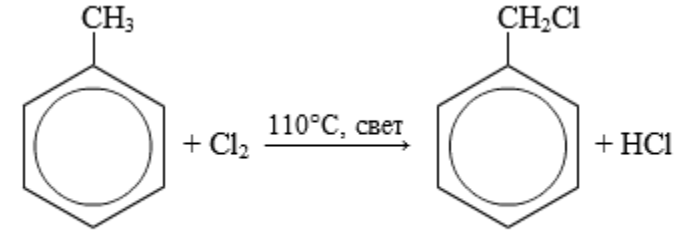
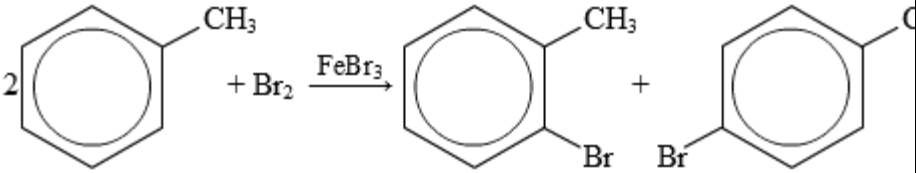
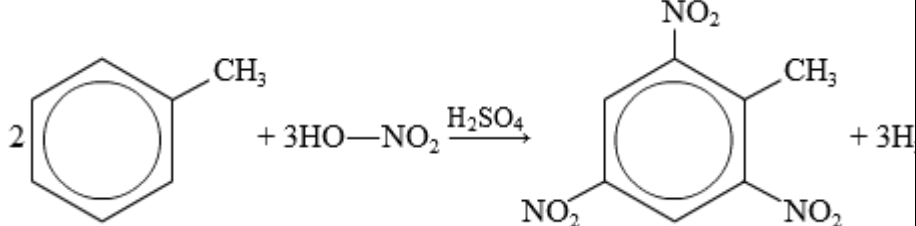
Сравнение свойств бензола и толуола

Бензол

Отношение к раствору KMnO_4	Не окисляется
Горение на воздухе	$2\text{C}_6\text{H}_6 + 15\text{O}_2 \rightarrow 12\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
Реакция гидрирования	 $\text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2 \xrightarrow{\text{Ni, t, P}} \text{C}_6\text{H}_{12}$ циклогексан
Присоединение хлора (галогена)	$\text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$
Замещение водорода хлором (галогеном)	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{AlCl}_3} \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{HCl}$
Нитрование	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{HNO}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.})} \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Толуол

Отношение к раствору KMnO_4	Окисление боковых цепей (в присутствии H_2SO_4 или KMnO_4) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + 3[\text{O}] \xrightarrow[\text{KMnO}_4]{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$
Горение на воздухе	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + 9\text{O}_2 \rightarrow 7\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$

Реакция гидрирования	 <p style="text-align: center;">Метилциклогексан</p>
Присоединение хлора (галогена)	 <p style="text-align: center;">толуол α-хлорметилбензол (бензихлорид)</p>
Замещение водорода хлором (галогеном)	
Нитрование	

Основными природными источниками углеводородов являются *природный и попутный нефтяной газы, нефть и каменный уголь*. Эти виды природных ресурсов еще называют *горючими ископаемыми*, так как их практическое применение основано на способности выделять энергию при сгорании. Эта энергия выделяемая в виде света и тепла, количественно оценивается как *теплотворная способность* или *удельная теплота сгорания* топлива, и преобразуется в электрическую энергию или используется для обогрева жилых домов и термохимических процессов.

Классификация горючих ископаемых



Особую группу полезных ископаемых образуют различные виды топлива: в них как бы аккумулированы солнечное тепло и энергия, которые освобождаются при сжигании. Торф, уголь, горючие сланцы, нефть и горючие газы содержат углерод, соединение которого с кислородом при горении сопровождается выделением тепла.

каменный уголь	торф	нефть	природный газ
			
твердый	твердый	жидкость	газ
без запаха	без запаха	резкий запах	без запаха
однородный состав	однородный состав	смесь веществ	смесь веществ
горная порода темного цвета с большим содержанием горючего вещества, возникшего вследствие захоронения в осадочных толщах скоплений различных растений	скопление полуперепревшей растительной массы, накопившейся на дне болот и заросших озер	природная горючая маслянистая жидкость, состоит из смеси жидких и газообразных углеводородов	смесь газов, образовавшихся в недрах Земли при анаэробном разложении органических веществ, газ относится к группе осадочных горных пород
Теплотворная способность - количество калорий, выделяемых при сжигании 1 кг топлива			
7 000 — 9 000	500 — 2 000	10000 — 15000	?

В качестве топлива могут также использоваться его альтернативные виды. Это горючие вещества, получаемые искусственно из растительного сырья или синтезируемые из более простых химических соединений, используются в основном как автомобильное топливо. Например, метанол, или метиловый спирт, можно синтезировать из синтез-газа (окиси углерода CO и водорода H₂), а из масличных культур (подсолнечника, кукурузы, рапса) можно искусственно получать биотопливо.

Теплотворная способность различных природных горючих веществ и получаемых из них видов топлива, приведены в таблице.

Определение

Теплотворная способность топлива - количество теплоты, выделяемой при полном сгорании топлива, охлаждении продуктов сгорания до температуры топлива и конденсации водяного пара, образовавшегося при окислении водорода, входящего в состав топлива.

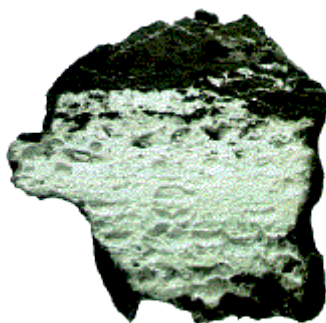
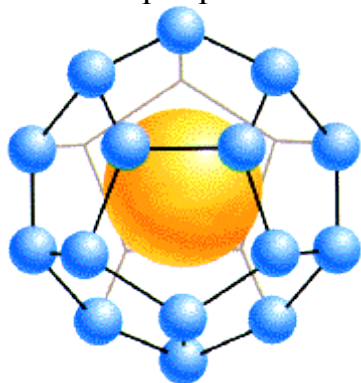
Вид топлива	Теплотворная способность, ккал/кг	Вид топлива	Теплотворная способность, ккал/кг
Традиционное топливо		Альтернативное топливо	
метан	13 175	Растительные масла	9 300 - 11 450
пропан-бутановая смесь	11 872	Спирт этиловый	7 150
сырая нефть	10 250	Эфир диэтиловый	10 250
бензин	10 572		
дизельное топливо	10 700		
мазут	9 800		
каменный уголь (антрацит)	7 750-8 100		
бурый уголь	3 900		
торф	3 300 - 4 900		

ПРИРОДНЫЙ ГАЗ

В состав природного газа входит в основном **метан** CH_4 (около 93%). Кроме метана природный газ содержит еще и **другие углеводороды с короткой цепью** (общая формула предельных УВ $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$), а также **азот, углекислый газ, и, практически всегда, – сероводород** и органические соединения нефти - меркаптаны. Именно они сообщают газу специфический

неприятный запах, а при сжигании приводят к образованию токсичного диоксида серы SO₂. Метан образуется при анаэробном (без доступа воздуха) сбраживании растительных и животных остатков, поэтому образуется в донных отложениях и носит название "болотного" газа.

Залежи метана в гидратированной кристаллической форме, так называемый *метангидрат*, обнаружены под слоем вечной мерзлоты и на больших глубинах океанов. При низких температурах (-800С) и высоких давлениях молекулы метана размещаются в пустотах кристаллической решетки водяного льда. В ледовых пустотах одного кубометра метангидрата "законсервировано" 164 кубометра газа.



Куски метангидрата выглядят как грязный лед, но на воздухе сгорают желто-синим пламенем. По приблизительным оценкам, на планете хранится от 10 000 до 15 000 гигатонн углерода в виде метангидрата ("гига" равен 1 миллиарду). Такие объемы во много раз превышают все известные на сегодняшний день запасы природного газа.

Природный газ является возобновляемым природным ресурсом, так как синтезируется в природе непрерывно. Его еще называют "биогазом". Поэтому перспективы благополучного существования человечества многие ученые-экологи связывают сегодня именно с использованием газа в качестве альтернативного топлива.

Природный газ при сгорании выделяет много тепла и этим превосходит другие виды топлива по своей теплотворной способности. Поэтому около 90% всего объема добываемого природного газа сжигается в качестве топлива на тепловых электростанциях и в котельных, в термических процессах на промышленных предприятиях и в быту. Около 10% природного газа используют как ценное сырье для химической промышленности. Из природного газа выделяют метан, этан, пропан и бутан. Продукты, которые можно получить из метана, имеют важное промышленное значение. Метан используется для синтеза многих органических веществ - синтез-газа и дальнейшего синтеза на его основе спиртов; растворителей (четырёххлористого углерода, хлористого метилена и др.); формальдегида; ацетилен и сажи.

ПОПУТНЫЙ НЕФТЯНОЙ ГАЗ

Попутный газ растворяется в нефти, так как на большой глубине находится под давлением. При извлечении на поверхность давление в системе "жидкость-газ" падает, вследствие чего растворимость газа

уменьшается и газ выделяется из нефти. Это явление делает добычу нефти пожаро- и взрывоопасной.

Попутный газ в отличие от природного газа содержит главным образом **пропан и изомеры бутана**. Попутный нефтяной газ образуется также в результате естественного крекинга нефти, поэтому включает предельные (метан и гомологи) и непредельные (этилен и гомологи) углеводороды, а также негорючие газы – азот, аргон и углекислый газ. Попутные газы перерабатывают на газоперерабатывающих заводах. Из них получают метан, этан, пропан, бутан и "легкий" газовый бензин, содержащий углеводороды с числом атомов углерода 5 и больше. Этан и пропан подвергают дегидрированию и получают непредельные углеводороды – этилен и пропилен. Смесь пропана и бутана (сжиженный газ) применяют как бытовое топливо. Газовый бензин добавляют к обычному бензину для ускорения его воспламенения при запуске двигателей внутреннего сгорания.

НЕФТЬ

Нефть – жидкое горючее ископаемое темно-бурого цвета с плотностью 0,70 – 1,04 г/см³. Нефть представляет собой сложную смесь веществ – преимущественно жидких углеводородов. По составу нефти бывают парафиновыми, нафтеновыми и ароматическими. Однако наиболее часто встречается нефть смешанного типа. Кроме углеводородов, в состав нефти входят примеси органических кислородных и сернистых соединений, а также вода и растворенные в ней кальциевые и магниевые соли. Содержатся в нефти и механические примеси – песок и глина.

Нефть – ценное сырье для получения высококачественных видов моторного топлива. После очистки от воды и других нежелательных примесей нефть подвергают переработке. Подробно процессы технологической переработки нефти (крекинг, риформинг, платформинг) будут рассмотрены в теме "*Переработка нефти*"

КАМЕННЫЙ УГОЛЬ

Уголь всегда являлся перспективным сырьем для получения энергии и многих химических продуктов.

Первым крупным потребителем угля с XIX века является транспорт, затем уголь стали использовать для производства электроэнергии, металлургического кокса, получения при химической переработке разнообразных продуктов, углеграфитовых конструкционных материалов, пластических масс, горного воска, синтетического, жидкого и газообразного высококалорийного топлива, высокоазотистых кислот для производства удобрений.

Литература: [1, 2, 3, 4, 5, 6]

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ ЗНАНИЙ

1. Поясните механизмы образования химической связи в бензодном кольце.

2. Какие физические свойства имеет бензен и его гомологи?
3. Какие химические свойства проявляют бензен и его гомологи?
4. Как влияет на свойства аренов наличие бензольного кольца?

Лекция 6. Тема: ГИДРОКСИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ.

Цель: ознакомить с классификацией спиртов, их номенклатурой и изомерией; рассмотреть влияние строения спиртов на их физические и химические свойства; рассмотреть химические свойства спиртов и основные способы их получения; познакомить с областями применения спиртов; ознакомить с классом органических кислородсодержащих соединений; рассмотреть строение, физические и химические свойства фенола; дать понятие об основных областях применения фенола.

Количество часов: 1 час.

План

1. Строение и классификация спиртов.
2. Химические свойства алканолов.
3. Способы получения спиртов.
4. Отдельные представители алканолов.
5. Многоатомные спирты.
6. Фенол.

Ключевые понятия и термины: спирты, гидроксильная группа, функциональная группа, гомологичный ряд, метанол, этанол, изомерия, физические свойства гидрофильная и гидрофобная часть молекулы, водородная связь, химические свойства, применение спиртов, физиологическое действие спиртов, многоатомные спирты, гликоль, глицерин, спирты многоатомные и одноатомные, качественная реакция, этиленгликоль, спирты одно- и двухатомные, ароматические спирты, фенолы, взаимное влияние атомов, избыток, недостаточность, выход продукта реакции.

Спирты – органические вещества, в состав которых входит одна или несколько гидроксильных групп, непосредственно связанных с насыщенным (находящимся в состоянии sp^3 -гибридизации) атомом углерода.

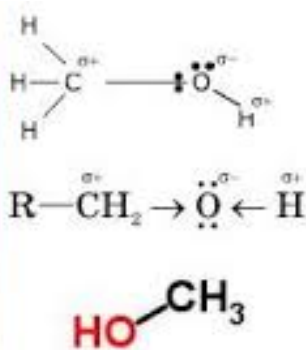
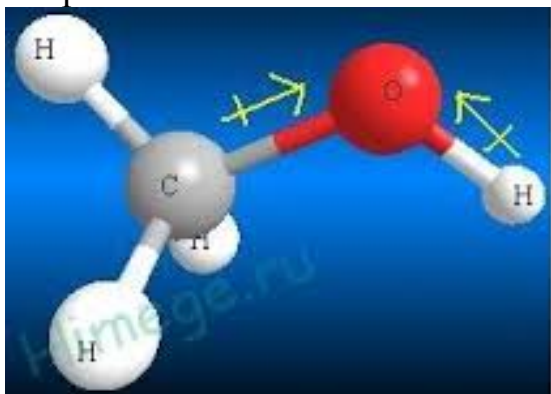
строение спиртов

Согласно теории подобия, спирты можно рассматривать как производные воды ($H-O-H$), в которых один атом водорода замещен на органическую функциональную группу: $R-O-H$. Геометрически спирты также подобны молекуле воды. Например, угол $R-O-H$ в молекуле метанола равен 109° , при этом гидроксильный кислород находится в состоянии sp^3 гибридизации.

За счет образующихся водородных связей спирты имеют существенно более высокие температуры плавления и кипения, чем можно было бы предполагать на основании физических свойств родственных соединений. Влияние гидроксильной группы сильно сказывается на физических свойствах спиртов- растворимости в воде, плотности, температурах кипения: соединения с небольшой длиной углеводородной цепи, например, метанол и этанол, неограниченно смешиваются с водой и имеют довольно высокие плотности и температуры кипения для своей молекулярной массы, в то время как высшие спирты гидрофобны и мало отличаются по свойствам от соответствующих углеводородов.

Диссоциация и кислотно-основные свойства спиртов

Диссоциация атома водорода (то есть кислотный характер спиртов) зависит от поляризации С-О связи. Алкильный радикал оказывает донорный эффект на гидроксильную группу, тем самым ослабляя кислотные свойства спиртов:



В целом кислотные свойства спиртов ослабевают с увеличением длины, то есть, молекулярной массы и разветвленности углеводородной цепи:

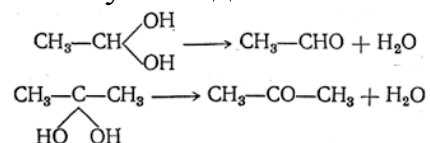


Спирты могут также вести себя как слабые основания Льюиса, образуя с сильными минеральными кислотами соли алкоксония (например реакция замещения на галогены при взаимодействии с HNaI)

Таким образом, подобно воде спирты проявляют слабые кислотные и слабые основные свойства.

Запомнить!

1. Неустойчивыми являются спирты, содержащие две гидроксильные группы при одном и том же атоме углерода. Такие соединения в результате перегруппировки превращаются в альдегиды или кетоны с отщеплением молекулы воды.



2. Неустойчивыми являются спирты, содержащие двойную связь (-ен) в молекуле у атома углерода, связанного с гидроксильной группой (-ол), то есть *енолы*. В результате перегруппировки (*кето-енольная*

таутомерия) такие соединения также превращаются в альдегиды или



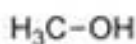
кетоны.

1. По числу гидроксильных групп:

- одноатомные спирты (метанол);
- двухатомные спирты (этиленгликоль);
- трехатомные спирты (глицерин);
- многоатомные спирты (пятиатомный спирт - ксилит).

Определение

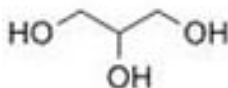
Многоатомные спирты (полиспирты, полиолы) — органические соединения, содержащие в своём составе более одной гидроксильной группы. Большое значение многоатомные спирты имеют пищевой промышленности и химии полимеров.



одноатомный



двухатомный



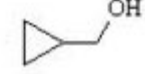
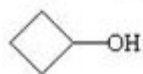
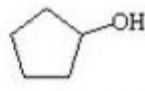
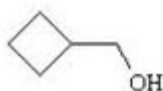
трёхатомный



четырёхатомный

2. По строению углеводородного радикала спирты подразделяются на

- алифатические (ациклические) предельные, то есть насыщенные;
- алифатические непредельные (или ненасыщенные);
- алициклические (циклобутанол, циклопентанол):



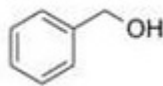
- ароматические



насыщенный



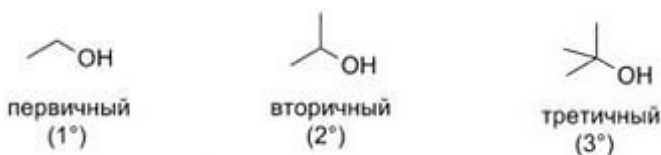
ненасыщенный



ароматический

3. По типу атома углерода, с которым связана гидроксильная группа спирты классифицируют на

- первичные $\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH}$
- вторичные $\text{R}-\text{CH}(\text{OH})-\text{R}'$
- третичные $\text{R}-\text{C}(\text{OH})(\text{R}')_2$



Определение

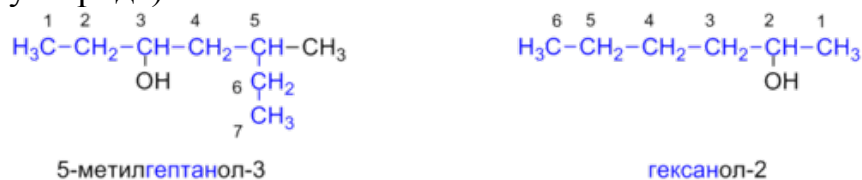
Предельные одноатомные спирты имеют общую формулу $C_nH_{2n+1}OH$ или $CC_nH_{2n+2}O$.

НОМЕНКЛАТУРА СПИРТОВ

По номенклатуре ИЮПАК названия простых спиртов образуются от названий соответствующих алканов с добавлением суффикса «-ол», положение которого указывается арабской цифрой.

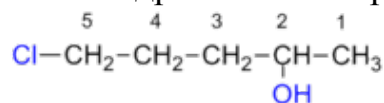
Алгоритм построения названий спиртов:

1. Выбирают самую длинную углеводородную цепь, содержащую гидроксильную группу. Она формирует базовое название (по числу атомов углерода).



2. Нумеруют цепь в таком направлении, чтобы гидроксильная группа получила наименьший номер в названии. Если в соединении имеются другие функциональные группы старше гидроксильной, то это правило применяется к старшей функциональной группе.

3. Старшая функциональная группа обозначается в виде суффикса (для гидроксильной "-ол"), а остальные заместители — в виде приставок в алфавитном порядке. Их положение в углеводородной цепи обозначается при помощи цифр — локантов, помещаемых после суффиксов и перед приставками. Для многоатомных спиртов перед суффиксом -ол указывается число гидроксильных групп (-диол, -триол, -тетраол и т. д.)



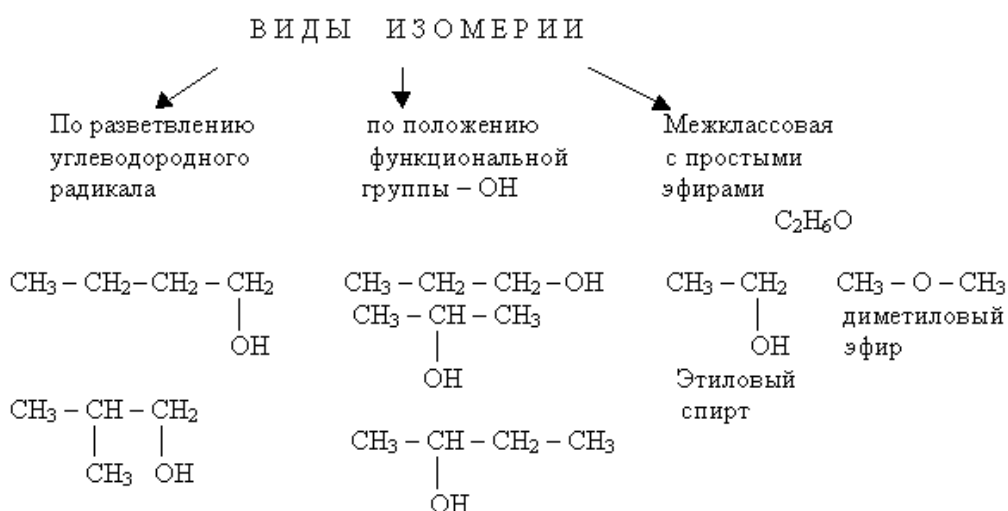
5-хлорпентанол-2

Для обозначения названий спиртов могут также использоваться **рационально-**

функциональная и **тривиальная** номенклатура. Так, в соответствии с рациональной номенклатурой название образуется от названия класса соединения (спирт) с добавлением названий радикалов, присоединённых к гидроксильной группе, например: этиловый спирт - C_2H_5OH , гексиловый спирт - $C_6H_{13}OH$. Тривиальные названия обычно происходят от названия природного источника получения того или иного спирта. Так, например, метанол называют древесным спиртом, а этанол — винным спиртом.

ИЗОМЕРИЯ СПИРТОВ

Для спиртов характерны следующие виды изомерии:



ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПИРТОВ

Молекулы спиртов, имея в своей структуре гидроксильную группу, способны образовывать межмолекулярные водородные связи (подобны воде).

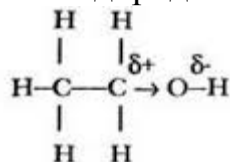
Спирты растворимы в большинстве органических растворителей, первые три простейших представителя – метанол, этанол и пропанол, а также третичный бутанол $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ – смешиваются с водой в любых соотношениях. При увеличении количества атомов углерода в органической группе начинает сказываться гидрофобный (водоотталкивающий) эффект, растворимость в воде становится ограниченной, а при $\text{C}_n > 9$, практически исчезает.

Поэтому предельные неразветвленные спирты состава $\text{C}_1 - \text{C}_{11}$ являются жидкостями, высшие спирты – твердые вещества. Температуры плавления и кипения спиртов выше, чем у родоначальных алканов и соответствующих альдегидов.

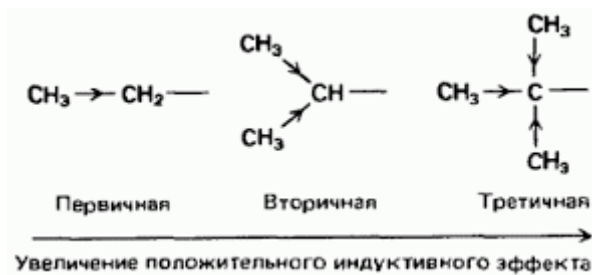
Все спирты легче воды, так как имеют плотность меньше единицы. Низшие спирты неограниченно смешиваются с водой. Низшие спирты имеют приятный «спиртовый» запах, средние обладают неприятным запахом, высшие запахом не обладают.

Строение гидроксогруппы

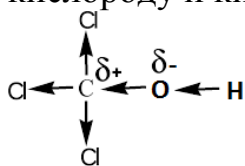
Благодаря положительному индуктивному эффекту (+I) углеводородного радикала водород в OH-группе менее подвижен, чем в воде.



С увеличением числа углеводородных заместителей у атома углерода, соединенного с гидроксильной группой, индуктивный эффект увеличивается и кислые свойства спиртов (то есть способность отщеплять протон H^+) еще больше снижаются:



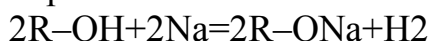
Кислотные свойства спиртов могут увеличиваться при введении в радикал электроотрицательных атомов или групп, например, галогенов. В этом случае за счет отрицательного индуктивного эффекта (-I) общая электронная пара между кислородом и водородом в гидроксильной группе смещается к кислороду и кислотные свойства протона H^+ увеличиваются:



Таким образом, в целом спирты проявляют нейтральные свойства. Рассмотрим их подробнее.

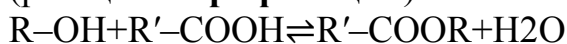
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПИРТОВ

1. Подобно воде, спирты реагируют с **щелочными металлами** с образованием *алкоголятов* и выделением водорода:

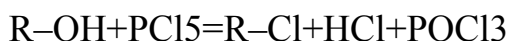
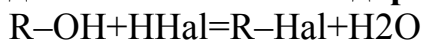


Образующиеся алкоголяты необратимо гидролизуются водой.

2. С карбоновыми кислотами спирты образуют сложные эфиры (реакция **этерификации**):



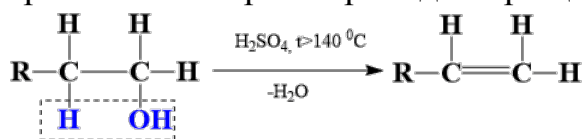
3. Гидроксильная группа может быть замещена галогеном при действии **галогеноводородов** или галогенидов фосфора (PBr_3, PCl_5):



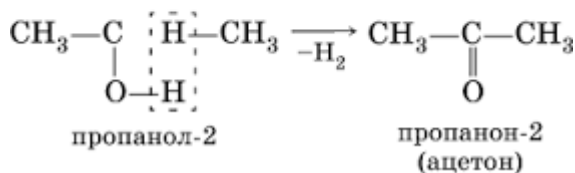
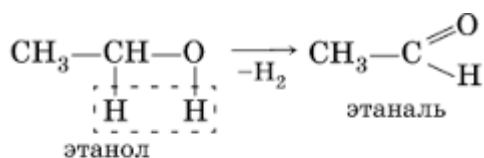
Галогеналканы также можно получить из спиртов действием галогеноводородной кислоты в присутствии серной кислоты:



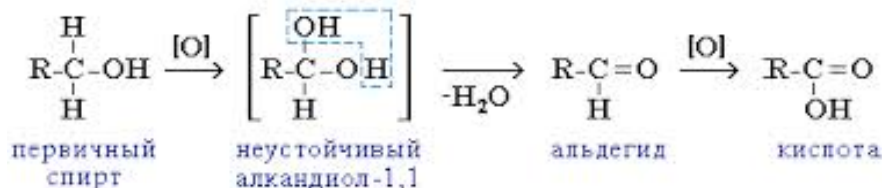
4. Спирты вступают в реакции элиминирования. Так, в зависимости от условий, **дегидратация** спиртов может приводить к образованию алкенов (внутримолекулярная дегидратация) или простых эфиров (межмолекулярная дегидратация), при этом, благодаря индуктивному эффекту, дегидратация третичных спиртов проходит проще, чем первичных.



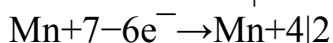
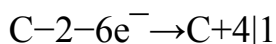
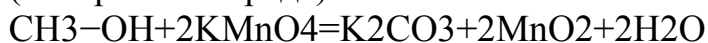
5. При каталитическом **дегидрировании** одноатомных спиртов образуются альдегиды или кетоны:



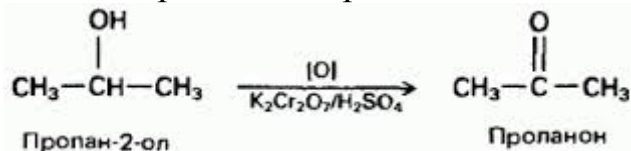
6. Первичные спирты в мягких условиях **окисляются** последовательно до альдегидов и затем - до кислот:



При окислении метанола перманганатом калия происходит окислительно-восстановительная реакция, в результате которой образуется карбонат калия, а марганец восстанавливается до С.О. +4 (нейтральная среда):

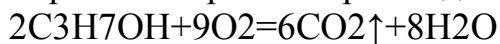


Вторичные спирты окисляются до кетонов:



Окисление третичных спиртов проходит с большим трудом. При этом происходит его окислительная деструкция с образованием смеси карбонильных и карбоксильных соединений. В жестких условиях спирты также окисляются до углекислого газа.

Горение спиртов сопровождается выделением углекислого газа и воды:



7. Кроме реакций, затрагивающих ОН-группу, возможно радикальное галогенирование углеводородного радикала.

простые Эфиры

Определение

Простые эфиры – органические вещества состава **R–O–R'**, где **R** и **R'** – углеводородные радикалы.

Выделяют *симметричные* (с одинаковыми радикалами) и *несимметричные* (с разными радикалами) эфиры. Существуют *циклические* эфиры, которые получают из многоатомных спиртов, например оксиран, диоксан.

3. Для получения метиловых эфиров используют диметилсульфат $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$.

Применение простых эфиров

Эфиры используются в органическом синтезе, в качестве растворителей, раньше широко использовались в медицине. Первый наркоз с помощью диэтилового эфира был проведен Пироговым при операциях раненых в Первой мировой войне. Сегодня диэтиловый эфир используется в стоматологии для быстрого высушивания поверхности пломбируемого зуба.

Существует большое количество методов получения спиртов, при этом их можно разбить на два типа:

- **химические способы** получения спиртов;
- **биохимические способы** получения спиртов — из природного растительного сырья

Также способы получения спиртов делятся на способы **получения одноатомных спиртов** (с одной гидроксильной группой) и на способы **получения многоатомных спиртов** (с двумя и более гидроксильными группами - гликолей).

Химические способы получения одноатомных спиртов

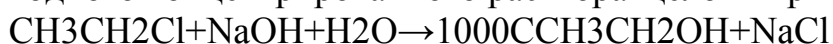
К наиболее часто используемым химическим способам получения спиртов относятся:

- нуклеофильное замещение атомов галогенов на гидроксильную группу в галогенпроизводных (гидролиз);
- гидратация алкенов (присоединение воды по кратным связям);
- синтез спиртов из альдегидов и кетонов;
- использование реакции Гриньяра
- гидролиз сложных эфиров карбоновых кислот;
- кислотное расщепление простых эфиров;
- окисление алканов и алкенов.

Все эти методы могут быть использованы как в лаборатории, так и в основном промышленном органическом синтезе. К промышленным методам получения спиртов относится также синтез метанола из синтез-газа ($\text{CO} + \text{H}_2$). Рассмотрим подробнее эти методы.

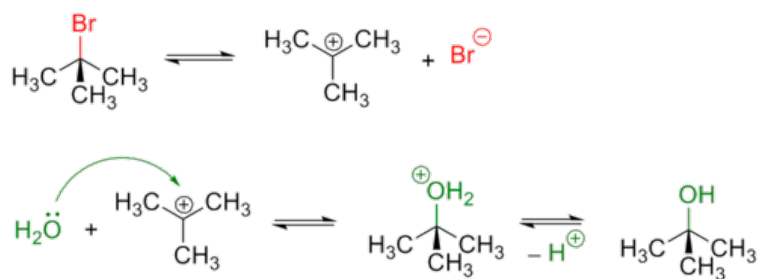
1. ГИДРОЛИЗ ГАЛОГЕНАЛКАНОВ

Первичные алкилгалогениды подвергаются гидролизу под действием водного концентрированного раствора щёлочи при нагревании:



Механизм данной реакции - бимолекулярное нуклеофильное замещение (одностадийный механизм $\text{S}_{\text{N}}2$):

Вторичные и первичные галогенпроизводные гидролизуются в воде, а также в таких полярных протонных растворителях, как метиловый или этиловый спирты. Механизм реакции - мономолекулярное нуклеофильное замещение (двухстадийный механизм $\text{S}_{\text{N}}1$):



2. ГИДРАТАЦИЯ АЛКЕНОВ

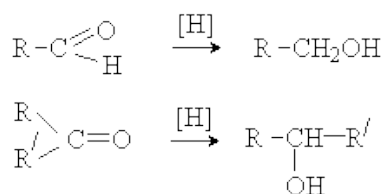
Кислотная гидратация алкенов исторически была первым синтетическим методом получения спиртов. Реакция протекает по механизму электрофильного присоединения в соответствии с *правилом Марковникова* в присутствии катализатора - неорганических кислот, чаще всего H₂SO₄ конц.:



В результате данной реакции образуются вторичный спирт 2-пропанол или пропанол-2.

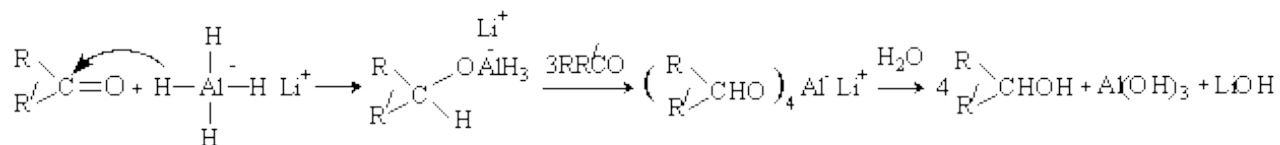
3. СИНТЕЗ СПИРТОВ ИЗ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

Для получения спиртов из карбонильных соединений используется реакция восстановления. Восстановление можно проводить с помощью *каталитического гидрирования* карбонильной группы

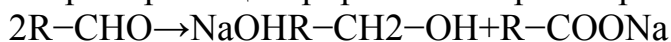


где [H]: H₂/кат., кат. – Ni, Pt, Pd и др.

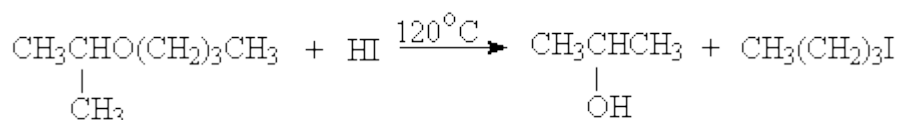
Также восстановление можно проводить при действии на альдегиды и кетоны различными *восстановителями* - донорами гидрид анионов, например: LiAlH₄, NaBH₄ и др. Механизм восстановления карбонильных соединений комплексными гидридами металлов представлен на схеме, и включает нуклеофильную атаку карбонильной группы гидрид-анионом. При последующем гидролизе образуется спирт:



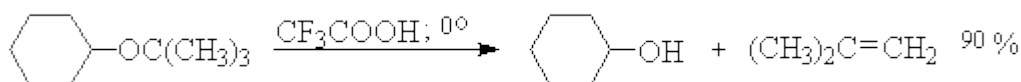
Еще одним методом синтеза первичных спиртов из альдегидов является *реакция Канницаро*, которая представляет собой окислительно-восстановительную реакцию диспропорционирования альдегидов в первичные спирты и карбоновые кислоты под действием оснований, например концентрированного раствора NaOH:



Для расщепления требуются сильные кислоты и хорошие нуклеофилы: HI (57%) или HBr (48%).



Простые эфиры с третичной алкильной, бензильной или аллильной группами реагируют по SN1 механизму с образованием карбокатиона в качестве промежуточного продукта (интермедиата). Эти реакции идут в более мягких условиях, а в качестве кислотного реагента можно использовать трифторуксусную кислоту. Именно с помощью такой реакции получают циклогексанол и фенол.



БИОХИМИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ СПИРТОВ

К биохимическим способам получения спиртов относится спиртовое сбраживание природного сырья, содержащего углеводы (крахмал, фруктозу, сахарозу и др.) Для промышленного получения спирта в качестве сырья используют крахмалосодержащие продукты - картофель, зерновые культуры, а также отходы сахарного производства. Брожение протекает под действием дрожжей, в результате чего образуются этанол и другие предельные спирты (бутиловый, изобутиловый, амиловый и изоамиловый спирты), носящие название "сивушные масла", а также некоторых групп анаэробных бактерий *Vacyllus butylicus*, *Vacyllus acetobutylicus*, *Granulobacter butylicus* и др. под действием которых образуется преимущественно н-бутиловый спирт.

Уравнение реакции спиртового брожения в общем виде можно записать как окисление глюкозы следующим образом:



Сбраживание сахара представляет собой сложный биохимический процесс, поэтому приведенное выше уравнение выражает его лишь в общем суммарном виде.

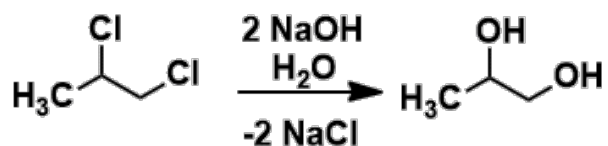
ХИМИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ МНОГОАТОМНЫХ СПИРТОВ

К наиболее часто используемым химическим способам получения спиртов относятся:

- нуклеофильное замещение атомов галогенов на гидроксильные группы в галогенпроизводных (щелочной гидролиз);
- восстановление карбонильных соединений, содержащих гидроксильную группу;
- гидроксילирование по Вагнеру (мягкое окисление алкенов);
- раскрытие эпоксидных циклов водой

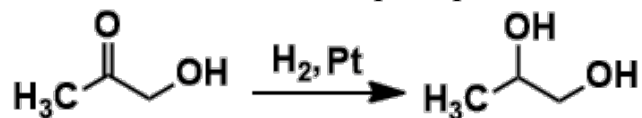
1. гидролиз дигалогеналканов и полигалогеналканов

Также как и одноатомные спирты, многоатомные можно получать щелочным гидролизом галогеналканов, содержащих два и/или более атомов галогена:



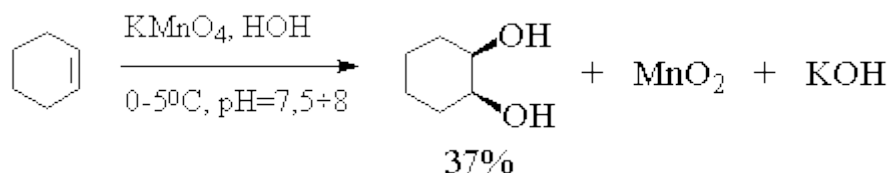
2. Восстановление карбонильных соединений

Восстановление карбонильной группы можно проводить различными восстановителями, например H_2 , Pd или LiAlH_4 или NaBH_4 .

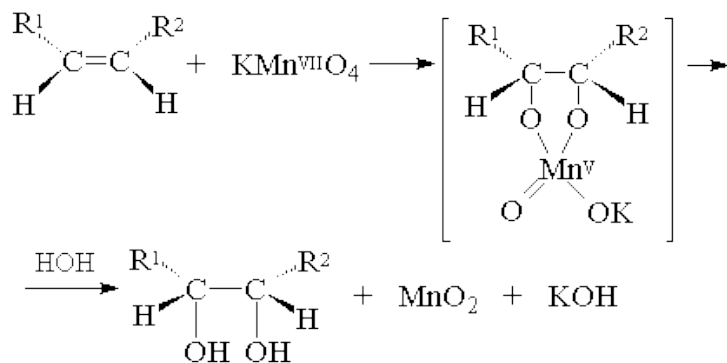


3. ГИДРОКСИЛИРОВАНИЕ ПО ВАГНЕРУ

Гидроксилирование по Вагнеру - мягкое окисление алкенов KMnO_4 в водном растворе, приводящее к образованию диолов. Чаще всего эту реакцию проводят при охлаждении ($t = 0^\circ\text{C}$):



Присоединение гидроксильных групп протекает как "син"-процесс, т.е. гидроксильные группы в продукте реакции находятся с одной и той же стороны. Упрощенный механизм показан ниже на схеме:

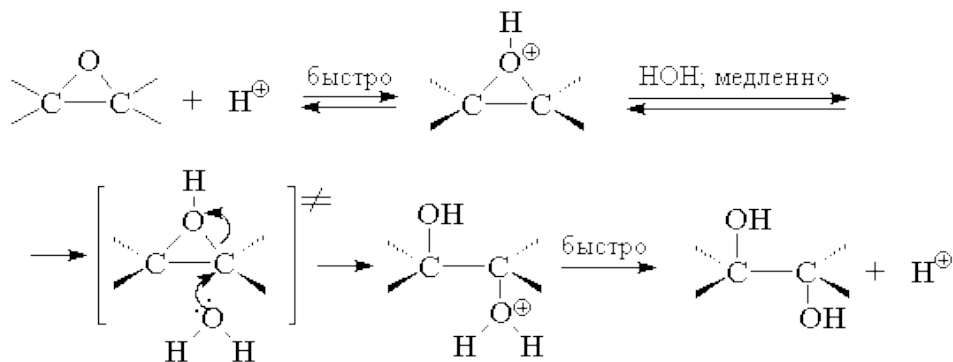


4. ГИДРОЛИЗ ЭПОКСИДОВ

Определение

Эпоксиды (оксираны) — насыщенные трехчленные гетероциклы, содержащие в цикле один кислородный атом. Эпоксиды являются циклическими простыми эфирами, однако вследствие напряженности трехчленного цикла обладают высокой реакционной способностью в реакциях раскрытия цикла.

Эпоксиды подвергаются гидролизу в присутствии кислотного или основного катализатора, в результате чего образуются диолы:



Важно, что гидроксильные группы расположены по разные стороны друг от друга.

Физиологические особенности спиртов

а) этанол - среди низших спиртов с точки зрения физиологии представляет наибольший интерес. В организме человека этанол является естественным метаболитом и в норме присутствует в крови в очень низких концентрациях.

Также этанол может поступать в организм с пищей. Многие напитки, такие как квас, кефир, молочнокислые продукты содержат этанол в низких концентрациях.

Этанол в организме человека метаболизируется преимущественно в печени. Под действием специального фермента алкогольдегидрогеназы этанол окисляется в ацетальдегид, который далее превращается в уксусную кислоту, который далее окисляется до углекислого газа и воды. Однако при высокой концентрации алкоголя в крови ферменты не справляются с окислением ацетальдегида до кислоты, и в организме происходит накопление ацетальдегида, который в 10—30 раз токсичнее самого этанола, за счёт чего происходит отравление (токсикация) организма, так называемое похмелье.



Кроме того, этанол нарушает другие метаболические процессы: ингибирует, то есть замедляет, глюконеогенез (это является причиной гипогликемии при приёме больших доз алкоголя), ускоряет производство цитокинов, изменяет концентрацию гормонов. Алкогольные напитки содержат очень мало витаминов и минеральных веществ, что также может оказать негативное влияние на здоровье.

б) **глицерин** - трехатомный спирт является основой более чем половины природных жиров (липидов), которые представляют собой его сложные эфиры с жирными кислотами и являются источниками энергии для организма. Также глицерин участвует в глюконеогенезе — процессе образования глюкозы в печени. При этом глицерин под действием ферментов превращается в глицеральдегид-3-фосфат, который далее попадает в метаболический путь глюконеогенеза.

Многие спирты являются участниками важных биохимических процессов, происходящих в живом организме.

ТОКСИЧНОСТЬ СПИРТОВ

Одноатомные спирты

Одноатомные предельные спирты вводят организм в наркозоподобное или гипнотическое состояние, а также оказывают токсическое действие.



а) **Метиловый спирт** или **метанол** (древесный спирт) — сильный яд (особенно при приеме внутрь) нервного и сердечно-сосудистого действия с выраженным кумулятивным эффектом; поражает органы зрения вплоть до полной слепоты. В больших дозах (30 г и более) вызывает смерть.

б) **Этиловый спирт** или **этанол** обладает токсическим эффектом. Быстро всасывается через слизистую оболочку желудка и тонкого кишечника, достигая максимальной концентрации в крови через 60—90 минут после его приёма.

Этанол вызывает сначала возбуждение, а затем резкое угнетение центральной нервной системы (в том числе разрушает мозговую оболочку); его употребление приводит к нарушению важнейших функций организма, тяжелому поражению органов и систем. Оказывает эмбриотоксическое и тератогенное действие.

в) **Изопропиловый спирт**, один из основных компонентов сивушных масел по своему токсическому воздействию напоминает этанол, вызывая угнетение центральной нервной системы и поражая внутренние органы. В высокой концентрации приводит к коме, конвульсиям и летальному исходу (около 3—4 г/кг веса).

В связи с широким использованием простейших спиртов в различных отраслях промышленности и, в частности, в качестве растворителей, опасным является их ингаляционное воздействие (при вдыхании паров).

Многоатомные спирты

Этиленгликоль, двухатомный спирт, очень токсичен при пероральном попадании в организм, поражает центральную нервную систему и почки. Смертельная доза составляет 1,4 г/кг массы тела. Этиленгликоль входит в

состав различных незамерзающих жидкостей (антифриз), применяется также в качестве тормозных жидкостей.



Многоатомными являются спирты, содержащие две и более гидроксильные группы в составе молекулы органического вещества. Все двухатомные спирты называются гликолями.

Наиболее широко известны два многоатомных спирта - этиленгликоль и глицерин. Рассмотрим свойства этих спиртов.

Этиленгликоль

Этиленгликоль(тривиальное название) или **этандиол** (систематическое название). Химическая формула $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$.

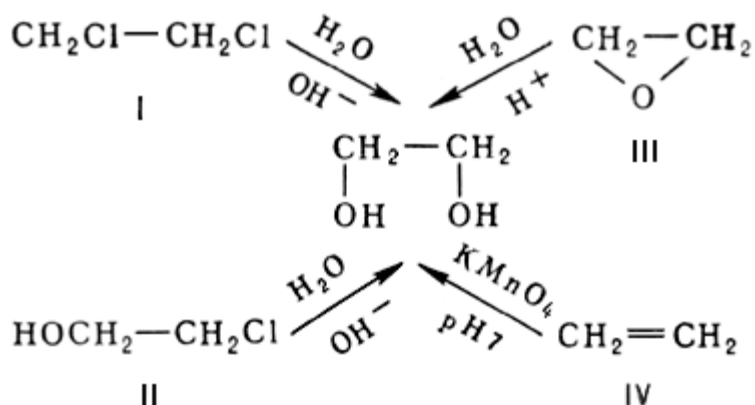
Двухатомный спирт, простейший представитель многоатомных спиртов. В очищенном виде представляет собой прозрачную бесцветную жидкость слегка маслянистой консистенции. Не имеет запаха и обладает сладковатым вкусом. Этиленгликоль токсичен. По степени воздействия на организм относится к веществам 3-го класса опасности. Попадание этиленгликоля или его растворов в организм человека может привести к необратимым изменениям в организме и к летальному исходу. Этиленгликоль — горючее вещество. Температура вспышки паров 120 градусов С.

Этиленгликоль находит широкое применение в технике в качестве охлаждающего реагента систем охлаждения двигателей и компьютеров, антифризов и тормозных жидкостей. Используется в органическом синтезе.

Получение этиленгликоля

В промышленности этиленгликоль получают путём:

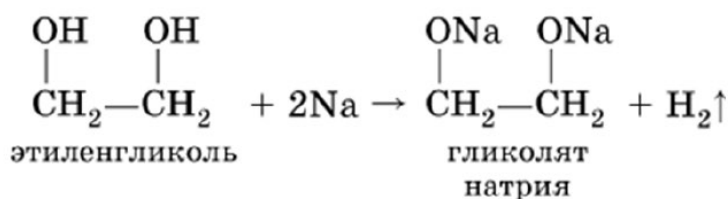
- (I) гидратацией 1,2-дихлорэтана;
- (II) гидратацией хлоргидринов;
- (III) гидратации окиси этилена при повышенном давлении и температуре в присутствии 0,1—0,5 % серной или ортофосфорной кислоты, достигая 90 % выхода;
- (IV) окислением этилена перманганатом калия:



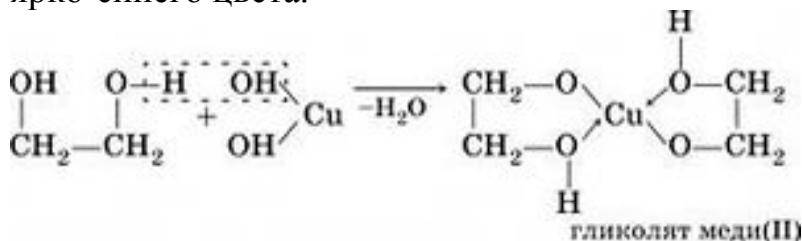
Химические свойства этиленгликоля

Этиленгликоль обладает всеми свойствами гликолей.

1. Взаимодействие с **щелочными металлами**: образует соли гликоляты

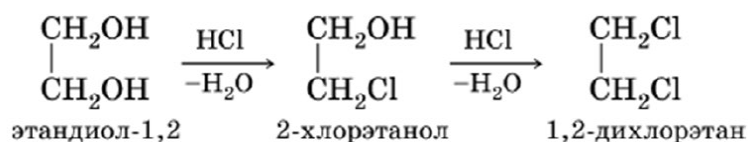
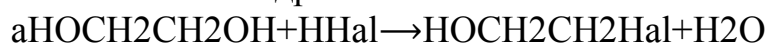


В отличие от одноатомных спиртов, многоатомные взаимодействуют также и с **основаниями**. **Качественным реактивом** на многоатомные спирты является щелочной раствор гидроксида меди(II), при взаимодействии с которым многоатомные спирты образуют комплексное соединение с медью ярко-синего цвета.

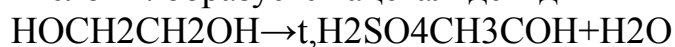


2. Взаимодействие с органическими кислотами: образует -одно- и двухзамещенные сложные эфиры (аналогично глицерину)

3. Взаимодействие с галогеноводородами HHal : образует этиленгалогенгидрины



4. Дегидратация при нагревании в присутствии концентрированной серной кислоты: образуется ацетальдегид



5. Окисление в зависимости от условий и окислителя: могут образовываться

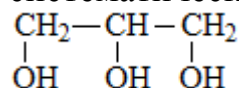
- гликолевый альдегид HOCH_2CHO ,
- гликолевая кислота HOCH_2COOH ,
- глиоксаль OHCCHO ,

- глиоксалевая ONSSOON и щавелевая HOOSSOON кислоты;

Окисление молекулярным кислородом приводит к образованию формальдегида НСОН и муравьиной кислоты НСООН .

Глицерин

Глицерин (тривиальное название) или **пропантриол-1,2,3** (название по систематической номенклатуре).

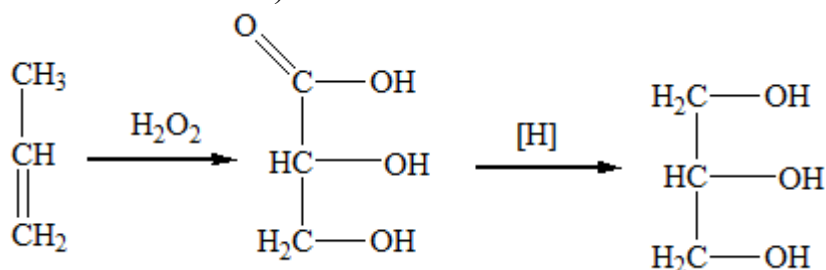


Трехатомный спирт, входящий в состав сложных эфиров природного происхождения - жидких и твердых жиров.

Бесцветная вязкая жидкость, за счет наличия водородных связей смешивается с водой в любых отношениях. Безводный глицерин очень гигроскопичен, при попадании на кожу вызывает ожоги, но в разбавленном состоянии используется при изготовлении косметических средств (кремов, гелей), и даже в пищевой промышленности для приготовления ликеров.

Получение глицерина

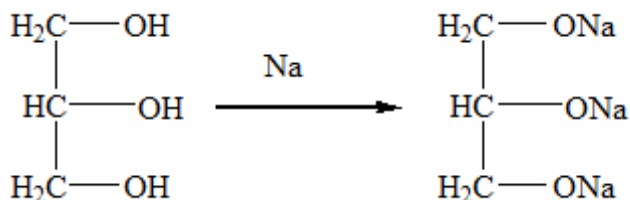
Глицерин получают гидролизом жиров, а также из пропилена (через получение 2,3-гидроксипропановой кислоты с последующим ее восстановлением):



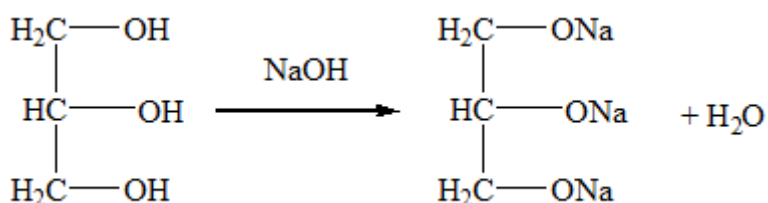
Химические свойства глицерина

Кислотные свойства, то есть способность отщеплять протон H^+ , у глицерина выражены сильнее, чем у одно- и двух атомных спиртов. Поэтому глицерин достаточно легко вступает в химическое взаимодействие с щелочными металлами и щелочами, образуя соли - глицераты (подобно этиленгликолю и этиловому спирту):

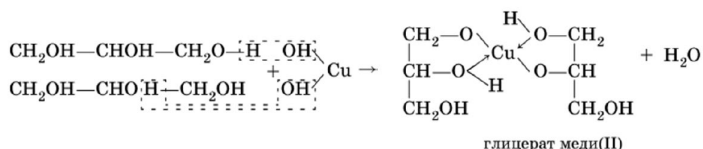
1. С активными металлами



2. С щелочами и основаниями

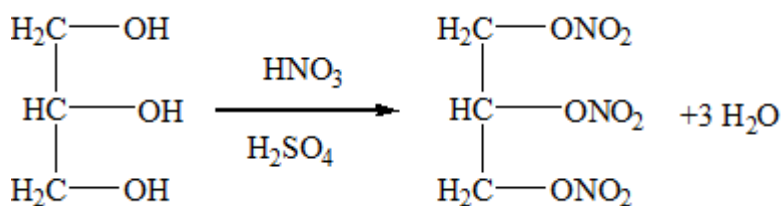


3. С гидроксидом меди (II) глицерин дает прозрачный ярко-синий раствор за счет образования хелатного комплексного соединения.



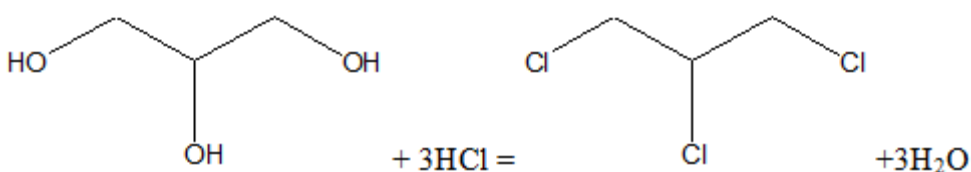
Эта реакция является *качественной реакцией на многоатомные спирты*, поскольку для образования хелатного комплекса нужно как минимум две гидроксильные группы. Аналогичный комплекс образует и глюкоза, которая содержит в своем составе шесть гидроксильных групп.

4. С **неорганическими сильными кислотами** проявляет основные свойства. Так, при взаимодействии со смесью концентрированных серной и азотной кислот образуется тринитроглицерин

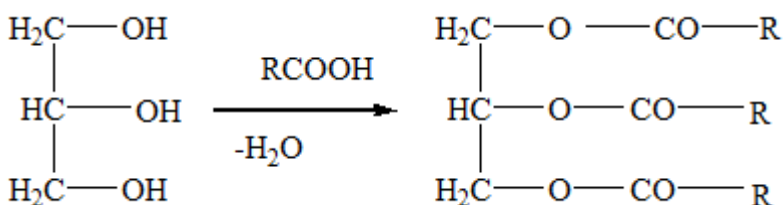


Тринитрат глицерина токсическое, взрывоопасное вещество. В малых концентрациях используется как лекарственное средство для расширения сосудов.

А при взаимодействии с соляной кислотой происходит замещение гидроксильных групп на атомы хлора с образованием трихлоргидрина:



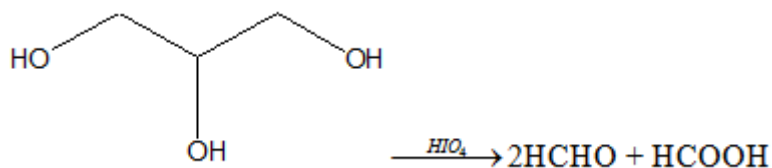
5. С **органическими кислотами** образует сложные эфиры:



Могут получаться моно-, ди- и триглицериды, причем радикалы кислот могут быть разными.

5. В результате **внутримолекулярной дегидратации** (оС200оС, KHSO4) образуется акролеин CH₂=CH-CHO.

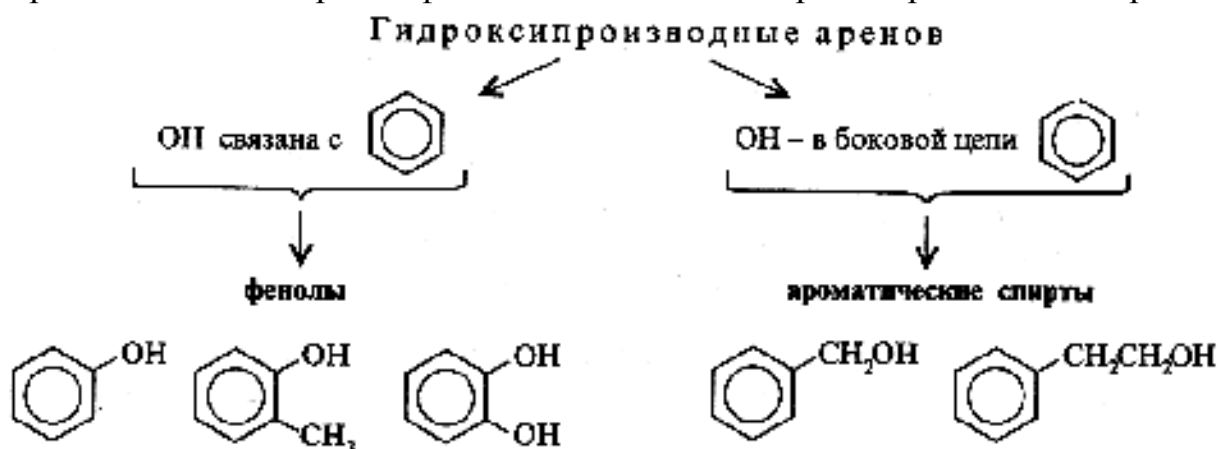
6. Под действием **иодной кислоты** или **тетраацетата свинца** разрываются углерод-углеродные связи и образуются соответствующие карбонильные и карбоксильные соединения:



Глицерин и его производные используются в пищевой, фармакологической, косметической промышленности, также используются как антифризы и взрывчатые вещества.

гомология и изомерия ароматических спиртов и фенолов

Ароматические спирты и фенолы относятся к гидроксипроизводным аренов.

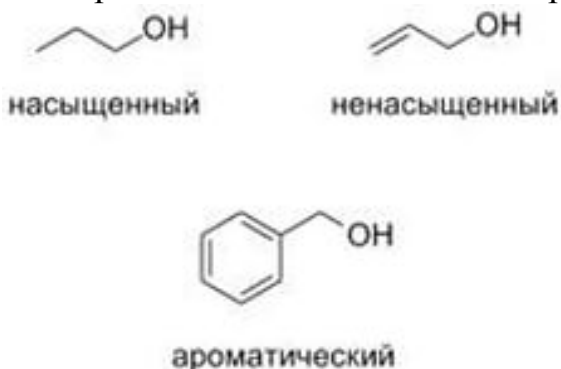


Напомним, что согласно определению, данному в теме "*Строение, классификация и номенклатура спиртов*", спиртами считаются органические вещества, содержащие одну или более гидроксильных групп (–OH), непосредственно связанных с насыщенным (находящимся в состоянии sp³-гибридизации) атомом углерода.

Таким образом:

Определение

Одноатомные ароматические спирты - это соединения, в которых гидроксильная группа находится в "боковой цепи", то есть не связана непосредственно с бензольным ядром.



Первым представителем ряда одноатомных ароматических спиртов является бензиловый спирт, или фенилметанол. У других представителей этого ряда боковая углеродная цепь может иметь линейное (фенилэтанол или

фениловый спирт) или, начиная с фенилпропанола, - разветвленное строение (*изомерия углеродного скелета*). Кроме того, возможна *изомерия положения гидроксильной группы* в цепи.

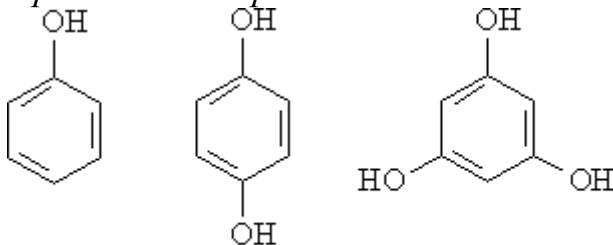
Если гидроксильная группа связана с ненасыщенным (sp^2 -гибридным) атомом углерода, то есть со связью $-C=C-$, то в международной номенклатуре используется название «*енол*».

Определение

Фенолы - производные ароматических углеводородов, в молекулах которых гидроксильная группа ($-OH$) непосредственно связана с атомами углерода в бензольном кольце.

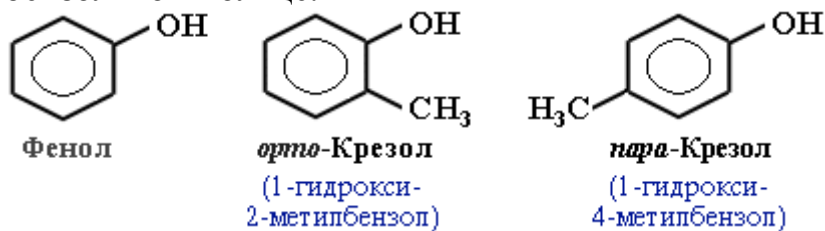
Таким образом, «фенолы» относятся к классу енолов, поскольку в их молекулах гидроксильная группа $-OH$ связана непосредственно с бензольным или другим ароматическим циклом, в котором все атомы углерода находятся в sp^2 -гибридизации, и не являются ароматическими спиртами.

В зависимости от количества OH -групп в молекуле, различают *одно-, двух-, трехатомные фенолы*. Наиболее известные из них:



фенол гидрохинон флороглюцин

В структуре фенолов могут присутствовать другие заместители, например, алкильные радикалы. Для замещенных фенолов характерна *изомерия углеродного скелета боковой цепи*, *изомерия расположения заместителей* в бензольном кольце.



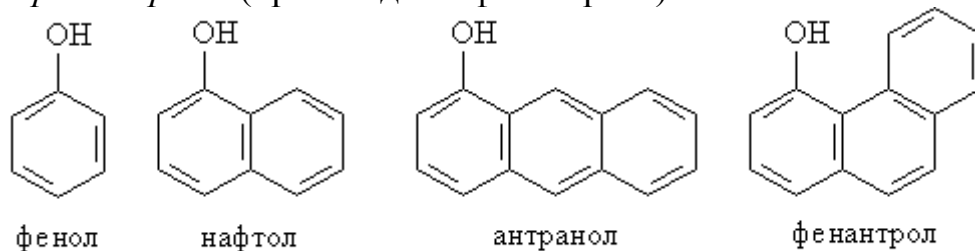
Фенол

орто-Крезол
(1-гидрокси-2-метилбензол)

пара-Крезол
(1-гидрокси-4-метилбензол)

Для фенолов характерна также *изомерия боковой цепи* (строения алкильного радикала и числа радикалов).

К фенолам также относятся соединения, имеющие в своей структуре конденсированные бензольные кольца: двухядерные *нафтолы* (производные нафталина), и трехядерные - *антранолы* (производные антрацена) и *фенантролы* (производные фенантрена):



фенол

нафтол

антранол

фенантрол

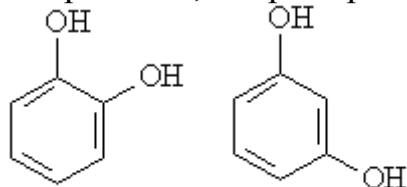
Номенклатура ароматических спиртов и фенолов

Для составления названия *ароматических спиртов* используются правила международной (систематической) номенклатуры, при этом главной является цепь, содержащая гидроксильную группу, а бензольное ядро представляется собой заместитель (радикал - фенил). В соответствии с правилами систематической номенклатуры:

- углеводородную цепь нумеруют с того конца, к которому ближе расположена ОН-группа,
- далее используют эту нумерацию, чтобы указать положение различных заместителей вдоль основной цепи,
- в конце названия добавляют суффикс «ол» и цифру, указывающую положение ОН-группы.

Например, ароматический спирт, имеющий структурную формулу $C_6H_5-CH(CH_3)-CH(OH)-CH_3$ нужно назвать 3-метил-3-фенилпропанол-2.

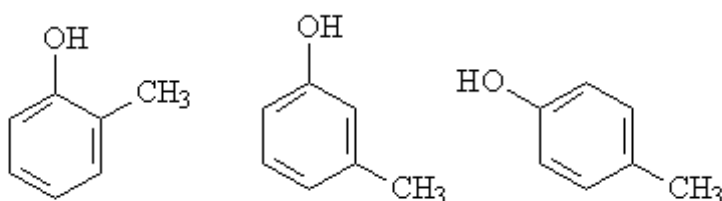
Для *фенолов* широко используют тривиальные названия, сложившиеся исторически, например:



пирокатехин

резорцин

В названиях замещенных моноядерных фенолов используются также приставки *орто-*, *мета-* и *пара-*, употребляемые в номенклатуре ароматических соединений.

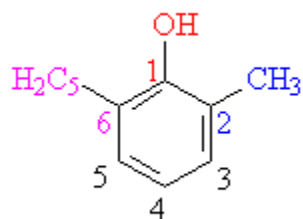


орто-крезол

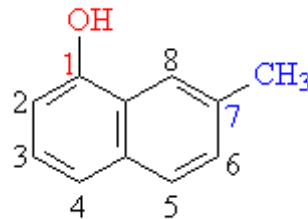
мета-крезол

пара-крезол

Для более сложных соединений, в соответствии с систематической номенклатурой, нумеруют атомы, входящие в состав ароматических циклов и с помощью цифровых индексов указывают положение заместителей:



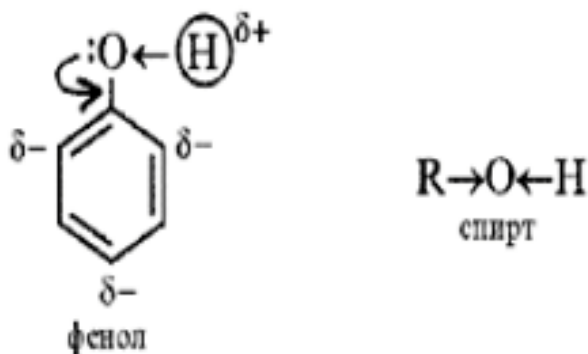
1-гидрокси-2-метил-6-этилбензол



1-гидрокси-7-метилнафталин

особенности электронного Строение фенола

В молекуле фенола фенильный радикал C_6H_5- и гидроксильная группа $-OH$ оказывают взаимное влияние друг на друга.



Гидроксильная группа $-OH$ обладает отрицательным индуктивным эффектом $-I$, но за счет того, что неподделенная электронная пара атома кислорода притягивается общим π - электронным облаком бензольного кольца и включается в систему сопряжения, общая электронная плотность между гидроксилом и атомом углерода бензольного кольца стянута в сторону бензольного кольца. Таким образом, несмотря на отрицательный индуктивный эффект гидроксильной группы, отрицательный мезомерный эффект π -системы бензольного ядра оказывается сильнее. За счет этого суммарного отрицательного эффекта связь $O-H$ также поляризуется еще сильнее, и общая электронная пара $O : H$ стягивается к кислороду, а на атоме водорода локализуется частичный положительный заряд. Поэтому фенол - более сильная кислота, чем вода и спирты, обладающие нейтральными свойствами.

За счет результирующего отрицательного эффекта в бензольном кольце нарушается симметричность электронного облака, π -электронная плотность в ядре повышается в положении 2, 4 и 6 (или орто- и пара-положениях). Это делает более реакционноспособными связи $C-H$ в этих положениях бензольного кольца.

Физические свойства

Большинство одноатомных фенолов при нормальных условиях представляют собой бесцветные кристаллические вещества с невысокой температурой плавления и характерным запахом.

Фенолы малорастворимы в воде, хорошо растворяются в органических растворителях, токсичны, при хранении на воздухе постепенно темнеют в результате окисления.

Фенол C_6H_5OH (карболовая кислота) — бесцветное кристаллическое вещество на воздухе окисляется и становится розовым:



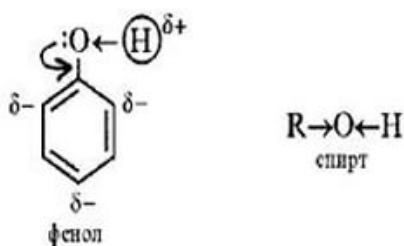
При обычной температуре фенол ограниченно растворим в воде, но при нагревании выше 66°C смешивается с водой в любых соотношениях.

Токсические свойства фенола

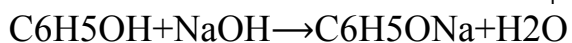
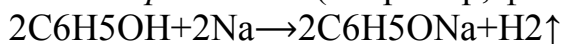
Фенол — токсичное вещество, вызывает ожоги кожи, является антисептиком, вызывает нарушение функций нервной системы. Пыль, пары и раствор фенола раздражают слизистые оболочки глаз, дыхательных путей, кожу. Попадая в организм, фенол очень быстро всасывается даже через неповрежденные участки кожи и уже через несколько минут начинает воздействовать на ткани головного мозга, вызывая паралич дыхательного центра. Даже при воздействии минимальных доз фенола наблюдается чихание, кашель, головная боль, головокружение, бледность, тошнота, упадок сил. В некоторых случаях фенол является причиной онкозаболеваний, так как обладает канцерогенным эффектом.

Реакции по гидроксильной группе

Фенол обладает слабыми кислотными свойствами (*тривиальное название фенола - карболовая кислота*), поэтому взаимодействует с щелочными металлами и щелочами. Кислотные свойства выражены более ярко, чем у предельных одноатомных спиртов, что связано с взаимодействием электронной пары атома кислорода с электронной плотностью бензольного ядра (вспомните: гидроксильная группа является ориентантом I рода).



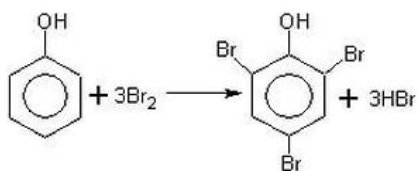
При взаимодействии с щелочными металлами и щелочами образуются соли — феноляты (например, фенолят натрия - $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$):



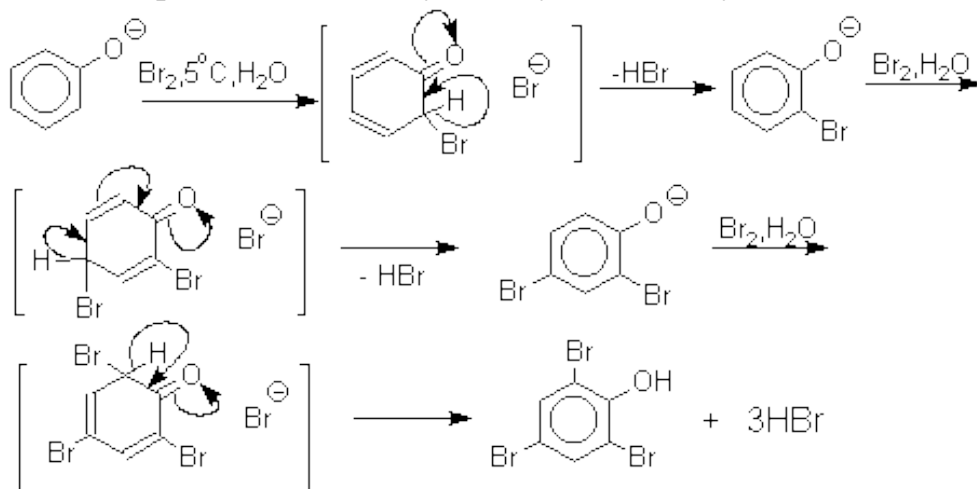
Реакции электрофильного замещения по бензольному ядру

Фенол вступает в реакции *электрофильного замещения* по ароматическому кольцу и этим фенол напоминает бензол. Гидроксильная группа, являясь ориентантом I рода, увеличивает реакционную способность кольца к этим реакциям, и направляет замещение в *орто-* и *пара-*положения. Фенол достаточно легко вступает в реакции, *галогенирование, нитрования и сульфирования. Фенол также подвергается формилированию и ацилированию.*

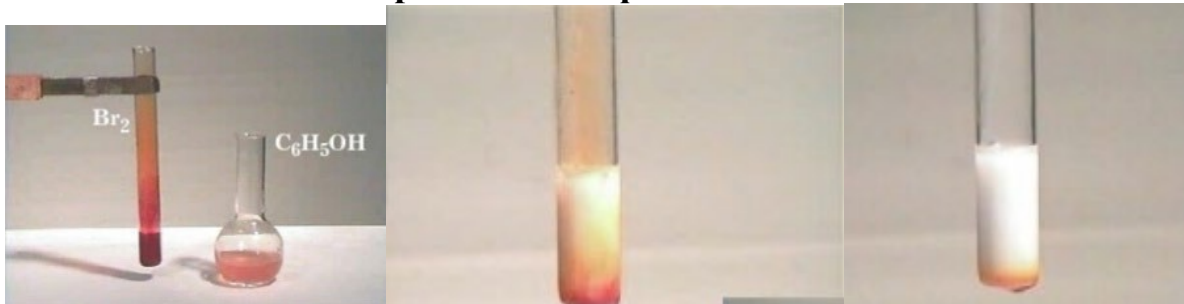
а) **галогенирование** (бромирование) фенола:



Реакция протекает по следующему механизму:



Галогенирование фенолов не требует присутствия кислот Льюиса (FeCl_3 , FeBr_3 , AlCl_3 и др.), как при электрофильном замещении бензола, и легко осуществляется под действием молекулярного галогена. В результате реакции образуется *нерастворимое твердое вещество белого цвета* - 2,4,6-трибромфенол. Эта реакция настолько чувствительна, что позволяет обнаружить фенол в концентрации 10–5 М в водном растворе, поэтому является **качественной реакцией на фенол**.

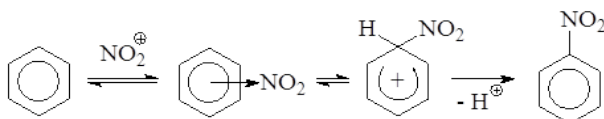


б) **нитрование** фенола можно проводить различными способами:

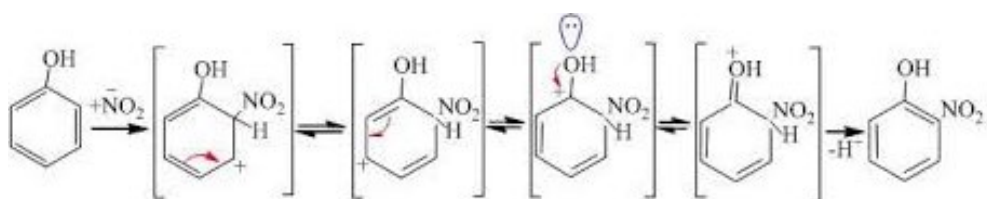
- нитрующей смесью ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ с образованием нитроний-катиона):



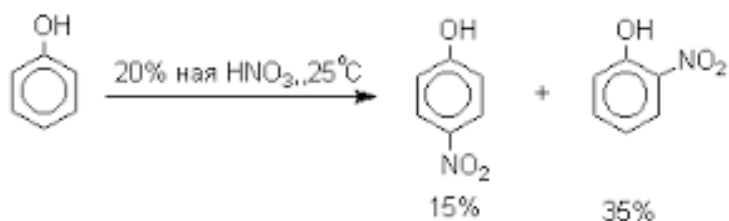
Такие условия чаще используется для нитрования бензола и его алкилпроизводных по общей схеме:



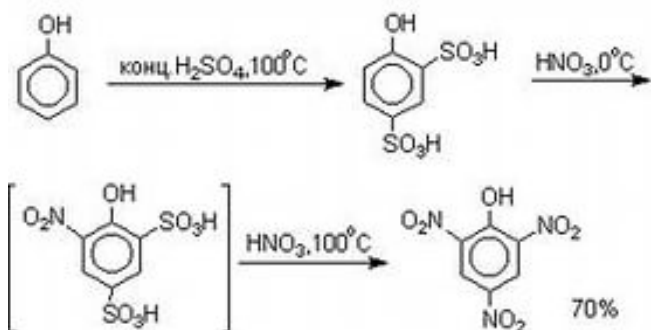
Реакция протекает легче, чем с бензолом, по следующему механизму и приводит преимущественно к образованию орто-монопроизводного:



- разбавленной азотной кислотой также приводит к образованию смеси орто- и пара-монопроизводных

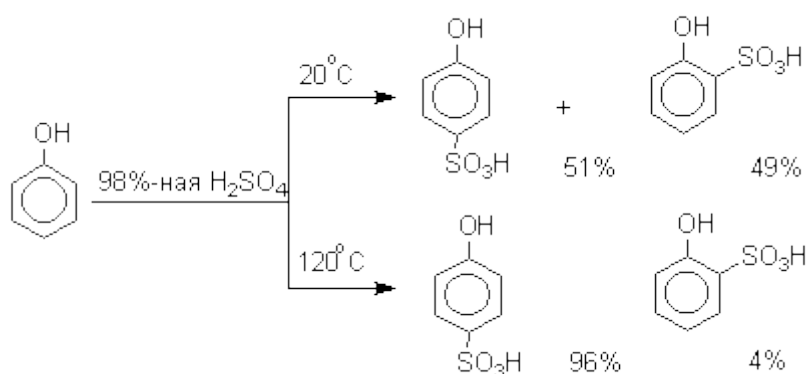


- последовательным добавлением концентрированной серной (сульфирование) и разбавленной азотной кислотами:

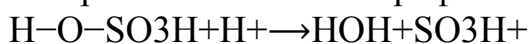


В результате последней реакции образуется образуется 2,4,6 -тринитрофенол (пикриновая кислота). Пикриновую кислоту также можно получить при нитровании фенола концентрированной азотной кислотой.

в) **сульфирование** фенола проводят концентрированной серной кислотой при нагревании:



Концентрированная серная кислота выполняет одновременно роль реагента и катализатора, в результате взаимодействия образуется сульфоний-катион, который начинает электрофильную атаку:

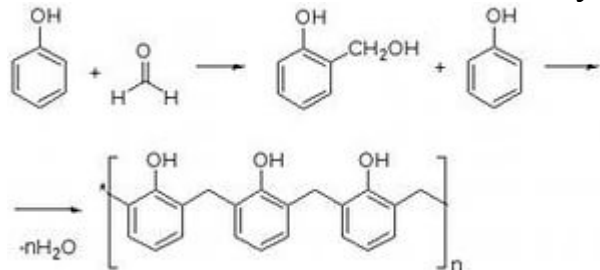


Механизм сульфирования аналогичен для бензола и его производных.

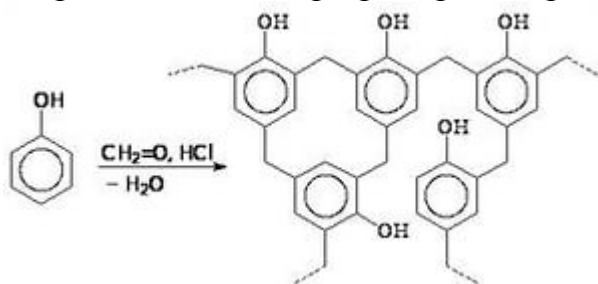
3. Реакция **поликонденсации** фенола с альдегидами. В результате реакции образуется полимерный продукт - фенолформальдегидная смола, которая широко используется при изготовлении древесно-стружечных плит (ДСП).

Определение

Реакция поликонденсации - реакция получения полимера, протекающая с выделением побочного низкомолекулярного продукта (воды, аммиака и др.)

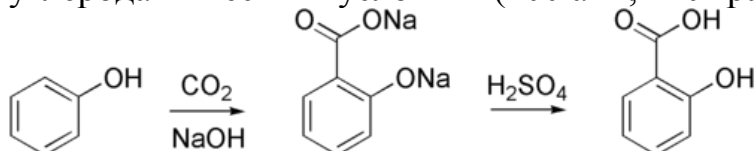


Линейные молекулы полимера образуются при обычной температуре, при нагревании полимер приобретает разветвленное строение.



При нагревании с избытком формальдегида получают твердые пластмассы с уникальными свойствами, которые применяют при производстве лаков, клеев и красок, деталей электроприборов, мебели.

4. Для фенола также характерно **карбоксилирование (реакция Кольбе-Шмитта)**, то есть нуклеофильное присоединение фенолят-иона к диоксиду углерода в жестких условиях (100 атм, 120 град):



Данная реакция используется для синтеза салициловой кислоты, которая является прекурсором аспирина.

ПРИМЕНЕНИЕ ФЕНОЛА



производство
фенолформальдегидных смол



Производство
средств для
защиты растений



Производство
красителей и
лекарств



Основным потребителем фенола какое-то время являлась медицина. Разбавленные водные растворы фенола (карболка 5%) применяли для дезинфекции помещений, белья. Являясь антисептиком, широко применялся в европейской и американской медицине в период Второй мировой войны, но из-за высокой токсичности в настоящее время использование сильно ограничено. В годы первой мировой войны фенол широко использовался для производства сильного взрывчатого вещества — пикриновой кислоты.

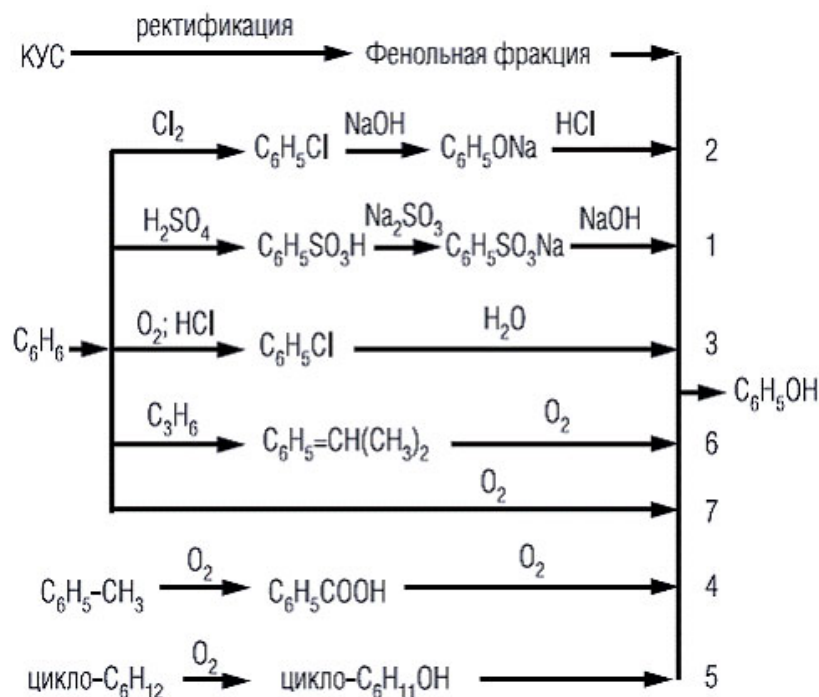
Развитие производства фенопластов в конце 19-го века, в первую очередь фенолформальдегидных смол, дало активный толчок развитию рынка фенола. В настоящее время можно выделить несколько основных направлений использования фенола. Один из них — **производство лекарственных средств**. Большинство этих лекарств — производные получаемой из фенола салициловой кислоты и самого распространенного жаропонижающего - ацетилсалициловой кислоты (аспирина). Эфир салициловой кислоты и самого фенола тоже хорошо известен под названием салол. При лечении туберкулеза применяют парааминосалициловую кислоту (сокращенно ПАСК), при конденсации фенола с фталевым ангидридом получается фенолфталеин. Другое направление применения фенола — **производство синтетических волокон**: нейлона, капрона, но важнейшая область его применения — **производство фенолформальдегидных смол**.

Также фенол применяется для производства **средств защиты растений** и для многих других целей - получения присадок к маслам, для селективной очистки масел, ортокрезола, входит в состав некоторых красителей, парфюмерных продуктов, пластификаторов для полимеров.

Методы получения фенола

История фенола насчитывает уже более 160 лет. Впервые он был выделен из каменноугольной смолы в 1834 г., откуда и получил свое название - карболовая (угольная) кислота. Быстрый рост потребления фенола поставил вопрос об искусственных способах его получения, создание которых является одной из самых ярких страниц в истории органической химии. **Синтетические методы** получения фенола различаются природой используемого сырья, химизмом и экономичностью процесса. Они могут быть подразделены на (см. рис.):

- коксование каменного угля и ректификация каменноугольной смолы (КУС);
- сульфонатный, состоящий в щелочном плавлении бензолсульфокислоты (1);
- хлорные, заключающиеся в щелочном или воднопаровом гидролизе хлорбензола (2);
- окислительные, основанные на окислении до фенола бензола, толуола или циклогексана (3, 4, 5, 6, 7).



Из синтетических методов производства фенола промышленное значение имеют следующие:

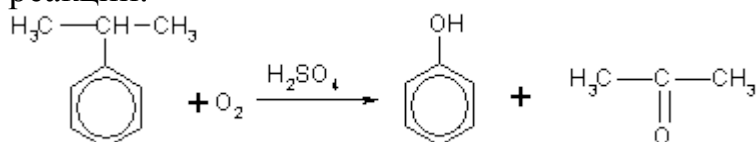
- каталитическое окисление толуола (4) - прямое окисление бензола в среде уксусной кислоты (7)
- окислительное хлорирование бензола (3)
- кумольный метод совместного производства фенола и ацетона через изопропилбензол (6);

- из бензола через циклогексан (5).

Рассмотрим подробнее основные промышленные методы получения фенола и его гомологов

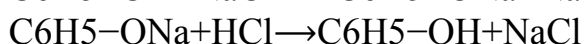
1. **Коксование угля** (подробно см. тему "Методы переработки горючих ископаемых") - является одним из основных промышленных способов получения фенола. Каменноугольная смола, образующаяся в процессе коксования при температуре около 10000С без доступа воздуха, содержит фенол и ароматические спирты, бензол и его гомологи, различные гетероциклические соединения.

2. **Кумольный метод** - основной промышленный способ в мировом производстве фенола, был разработан и внедрен в СССР еще в 1949 г. При каталитическом окислении изопропилбензола (кумола) кислородом воздуха и последующим разложением промежуточных продуктов серной кислотой образуются фенол. Это сложный многоступенчатый процесс, поэтому в уравнении реакции приведены только начальные и конечные продукты реакции:

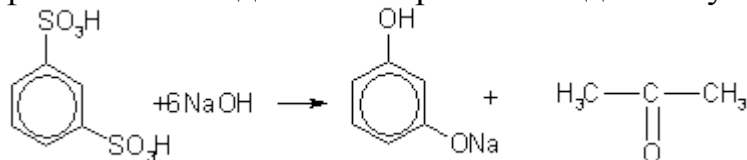


Побочным продуктом реакции также является ценный продукт - ацетон, поэтому основным преимуществом технологии является ее безотходность и высокий выход продуктов до 99%.

3. **Получение из галогенбензолов.** При нагревании хлорбензола и гидроксида натрия под давлением получают фенолят натрия, при дальнейшей обработке которого кислотой образуется фенол:



4. **Получение из ароматических сульфокислот.** Реакция проводится при сплавлении сульфокислот со щелочами. Первоначально образующиеся феноксида обрабатывают сильными кислотами для получения свободных фенолов. Метод обычно применяют для получения многоатомных фенолов:



Также как и при получении из галогенбензолов, побочным продуктом реакции является ацетон.

5. **Окисление бензола.** Прямое окисление бензола молекулярным кислородом представляется наиболее привлекательным методом получения фенола. Однако это на первый взгляд самое простое и очевидное решение проблемы оказалось чрезвычайно трудной задачей. Окисление бензола ведут как в жидкой, так и в газовой фазах, при низком и высоком давлениях, в отсутствие и в присутствии разнообразных катализаторов.

Примером окисления бензола в жидкой фазе является прямое окисление бензола до фенола пероксидом водорода H_2O_2 на активированном катализаторе, содержащем силикалит титана.

Литература: [1, 2, 3, 4, 5, 6]

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ ЗНАНИЙ

1. Вредное действие метанола и этанола на организм человека.
2. Ядовитость спиртов.
3. Применение спиртов.
4. Как используются фенолы?
5. Охрана окружающей среды от загрязнения фенолов.
6. Реакции Кучерова.
7. Возможна ли реакция бензола с бромной водой?
8. Влияет ли наличие гидроксильной группы на свойства бензольного ядра?
9. По каким признакам можно классифицировать фенолы? Какие типы изомерии могут проявляться у фенолов?
10. Какие соединения называют спиртами?
11. Как влияет функциональная группа спиртов на их свойства?
12. Какие физические свойства присущи многоатомным спиртам?
13. Какие химические свойства одноатомных спиртов вы знаете?
14. Почему этиленгликоль и глицерин являются вязкими жидкостями?
15. Что собой представляет водородная связь?
16. Можно ли отнести спирты к кислотам или основаниям? Почему?
17. Какая функциональная группа у спиртов?

Лекция 7. Тема: АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ.

Цель: рассмотреть строение молекул альдегидов и кетонов, их номенклатуру и виды изомерии; изучить особенности строения карбонильной группы; познакомиться с физическими свойствами альдегидов и кетонов, а также с важнейшими их представителями; изучить химические свойства альдегидов; рассмотреть способы получения альдегидов и кетонов; рассмотреть строение молекул карбоновых кислот и карбоксильной группы; познакомиться с классификацией и номенклатурой карбоновых кислот; изучить физические свойства карбоновых кислот, их биологическую роль и распространение в природе.

Количество часов: 1 час.

План

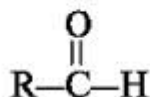
1. Гомологические ряды альдегидов и кетонов.
2. Химические свойства альдегидов и кетонов.

3. Применение и получение карбонильных соединений.

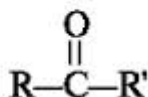
Ключевые понятия и термины: альдегиды, функциональная группа, структурная формула, водородная связь, альдегидная и карбонильная группы, окисление, восстановление, карбоновые кислоты, карбонильная и карбоксильная группа, основание кислот, оксигенсодержащие кислоты, взаимное влияние атомов, эстеры, эстеры карбоновых кислот, реакция эстерификации, гидролиз эстеров,

Альдегиды и кетоны относятся к классу органических кислородсодержащих, а именно - **карбонильных соединений**, то есть содержат карбонильную группу $-C(O)-$. Альдегиды и кетоны также называют **оксосоединениями**, карбонильную группу - **оксо-группой**.

АЛЬДЕГИДЫ



КЕТОНЫ

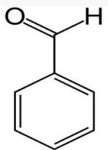



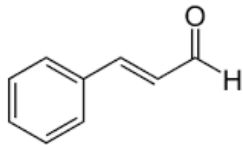

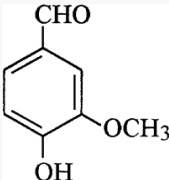

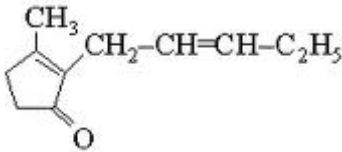

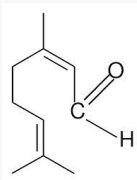

Альдегиды

Название "альдегид" было введено Юстусом фон Либихом как сокращение от латинского alcohol dehydrogenatus — дегидрированный спирт или спирт, лишенный водорода. Название радикала "формил", а также другие однокоренные слова (формальдегид, формиаты) произошли от латинского слова formica — "муравей".

Простейший альдегиды (метаналь, этаналь) - газы, альдегиды состава (C₂-C₁₄) – жидкости, остальные – твердые вещества. Температуры кипения альдегидов меньше, чем у соответствующих спиртов из-за отсутствия водородных связей.

Альдегидная группа содержится во многих природных веществах, таких, как углеводы, некоторые витамины (ретинол, пиридоксаль). В небольших количествах альдегиды содержатся в эфирных маслах и часто способствуют их приятному запаху, например, коричный альдегид, бензальдегид, цитраль и ванилин. Запах жасмина и розы также обусловлены присутствием в эфирных маслах соответствующих альдегидов и кетонов.

Альдегид, кетон название	Формула	Запах
бензальдегид		горького миндаля 

коричный альдегид		корицы 
ванилин		ванили 
жасмон		жасмина 
цитраль		цитрусовых 



Впервые синтетический альдегид был использован в 1921 году при создании легендарного аромата Chanel №5, в который входили соединения из группы так называемых жирных альдегидов, обладающие характерным цитрусовым или цветочным запахом и своеобразными "мыльными" полутонами.

Сегодня наиболее часто в парфюмерии используют следующие альдегиды:

- C7 - гептаналь, обладающий «зеленым», травянистым запахом;
- C8 - октаналь, апельсиновый запах;
- C9 - нонаналь, запах розы;
- C10 - деканаль, запахом напоминает цедру апельсина; цитраль, более сложный альдегид с запахом лимона;
- C11 - ундеканаль, «чистый» альдегид, содержащийся в масле листьев кориандра;
- C12 - лауриловый альдегид с запахом сирени или фиалки;
- C13 - восковой запах с грейпфрутовой нотой;

- С14 - ундекалактон, соединение с характерным запахом персика, использовавшееся, в частности, при создании легендарного аромата Guerlain Mitsouko.

Низшие альдегиды - формальдегид (метаналь) и уксусный альдегид (этаналь) обладают токсичными свойствами. Так, уксусный альдегид является продуктом неполного окисления алкоголя (этилового спирта) в организме человека и образуется при чрезмерном употреблении спиртных напитков. Именно он является виновником "похмельного синдрома". Формальдегид может выделяться в окружающую среду при разложении фенолформальдегидных смол (основа ДСП - древесностружечных плит, из которых производят мебель и некоторые строительные материалы), и может вызывать сильные отравления, онкологические заболевания, поражение центральной нервной системы. Поэтому формальдегид является **экотоксикантом** и относится ко II классу опасности (высокоопасные соединения).

СТРОЕНИЕ И КЛАССИФИКАЦИЯ АЛЬДЕГИДОВ

По определению ИЮПАК:

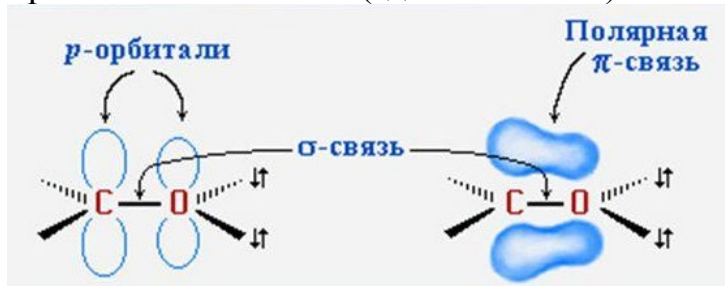
Определение

Альдегиды — класс органических соединений вида $R-C(O)H$, в которых карбонильная группа $-C(O)-$ связана с одним атомом водорода и одним углеводородным радикалом R . При этом группа $-C(O)H$ называется **альдегидной группой**.

Общая формула предельных одноатомных альдегидов $C_nH_{2n}O$.

Строение альдегидной группы

Свойства альдегидов определяются строением альдегидной группы. Атом углерода в карбонильной группе находится в состоянии sp^2 -гибридизации. Углы $R-C-H$, $R-C-O$ и $H-C-O$ примерно равны и составляют приблизительно 120° (где R — алкил).



Двойная связь карбонильной группы сходна по физической природе с двойной связью между углеродными атомами, однако в то же время энергия связи $C=O$ ($749,4$ кДж/моль) больше, чем энергия двух простых связей (2×358 кДж/моль) $C-O$. С другой стороны, кислород является более электроотрицательным элементом, чем углерод, и потому электронная плотность вблизи атома кислорода больше, чем вблизи атома углерода. Длина связи $C=O$ составляет $0,122$ нм

Классификация альдегидов

Альдегиды классифицируются по нескольким признакам:

1. В зависимости от **насыщенности углеводородного заместителя**:

- предельные (насыщенные) альдегиды (ацетальдегид);
- непредельные (ненасыщенные) альдегиды (акролеин);
- ароматические альдегиды (бензальдегид).

2. В зависимости от **числа карбонильных групп**:

- альдегиды с одной карбонильной группой (формальдегид);
- диальдегиды (глиоксаль);
- многоатомные альдегиды.

НОМЕНКЛАТУРА И ИЗОМЕРИЯ АЛЬДЕГИДОВ

В соответствии с международной (систематической) номенклатурой ИЮПАК названия простых альдегидов образуются от названий соответствующих алканов с добавлением суффикса **-аль** (для диальдегидов — суффикса **-диаль**). Помимо систематической номенклатуры, для обозначения альдегидов широко используются тривиальные названия:

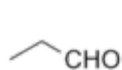
Формула	Систематическое название	Традиционное название
HCHO	Метаналь	Муравьиный альдегид, формальдегид
CH ₃ CHO	Этаналь	Уксусный альдегид, ацетальдегид
C ₂ H ₅ CHO	Пропаналь	Пропионовый альдегид
C ₃ H ₇ CHO	Бутаналь	Масляный альдегид
C ₄ H ₉ CHO	Пентаналь	Валериановый альдегид
(CH ₃) ₂ CO	Пропанон-2	Диметилкетон, ацетон

При составлении названия альдегидов по систематической номенклатуре нужно помнить ряд правил:

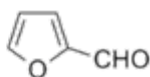
1. Если альдегидная группа в соединении одна, то она всегда занимает крайнее положение, и поэтому в названии альдегида номер при альдегидной группе, как правило, не ставят.

2. Если карбонильная группа не входит в родоначальную структуру (например, если родоначальной структурой является циклический углеводород или гетероцикл), то к названию добавляется суффикс **-карбальдегид**.

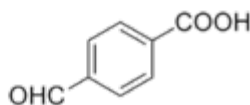
3. Если в соединении альдегидная группа не является старшей, то в таких случаях её обозначают используя приставку **формил-**, указывая её положение :



пропаналь



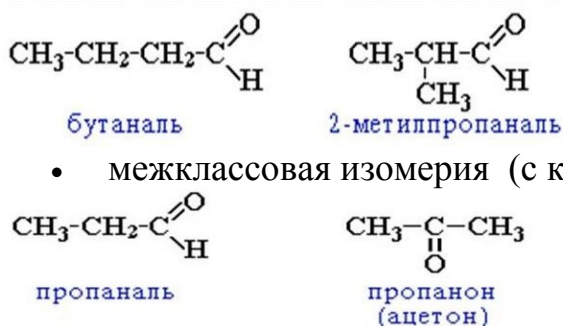
2-фуранкарбальдегид
(фурфурол)



4-формил-
бензойная кислота

Для альдегидов характерна следующие виды изомерии:

- изомерия углеродного скелета (начиная с C4)



- межклассовая изомерия (с кетонами)

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЬДЕГИДОВ

В альдегидах водородные связи более слабые, чем в спиртах. Сравним полярность связей -O-H и -C-H, частичный положительный заряд на водороде гидроксильной группы больше, чем на водороде карбонильной группы, так как разница в электроотрицательности между кислородом и водородом больше, чем между углеродом и водородом. Поэтому из всех альдегидов с одной карбонильной группой только формальдегид представляет собой газообразное при комнатной температуре вещество. Альдегиды C₂ - C₁₂ — жидкости, а альдегиды нормального строения с более длинным неразветвлённым углеродным скелетом, являются твёрдыми веществами. Температуры кипения альдегидов с неразветвлённым строением углеродной цепи выше, чем у их изомеров. Они кипят при более низких температурах, чем спирты с тем же числом углеродных атомов, например, пропионовый альдегид кипит при 48,80С, а пропанол-1 при 97,80С.

Отдельные представители		Физические свойства	
название	формула	т. пл., °С	т. кип., °С
Альдегиды			
Метаналь (муравьиный альдегид, формальдегид)	HCH=O	-118	-19
Этаналь (уксусный альдегид, ацетальдегид)	CH ₃ CH=O	-123	20
Пропаналь (пропионовый альдегид)	CH ₃ CH ₂ CH=O	-81	49
Бутаналь (масляный альдегид)	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH=O	-99	76
Пропеналь (акролеин)	CH ₂ =CHCH=O	-87	53
Бутен-2-аль (кротоновый альдегид)	CH ₃ CH=CHCH=O	-77	104
Бензальдегид	C ₆ H ₅ CH=O	-26	179
Кетоны			
Пропанон (ацетон)	CH ₃ C(O)CH ₃	-95	56
Бутанон (метилэтилкетон)	CH ₃ C(O)CH ₂ CH ₃	-86	80
Ацетофенон (метилфенилкетон)	CH ₃ C(O)C ₆ H ₅	20	202

Формальдегид и ацетальдегид практически неограниченно смешиваются с водой, однако, с ростом длины углеродного скелета, растворимость альдегидов в воде сильно уменьшается, например, растворимость гексаналя при 200С составляет лишь 0,6 % по массе. Алифатические альдегиды

растворимы в спиртах, простых эфирах и других распространённых органических растворителях.

КЕТОНЫ

Слово **кетон** произошло от старого немецкого слова Aketon (ацетон). Придумал его в 1848 году немецкий химик Леопольд Гмелин (1788—1853), однако первый кетон - ацетон был открыт Робертом Бойлем еще в 1661 году при нагревании ацетата кальция (ацетон происходит от лат. acetum — уксус):
$$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{—C}(\text{O})\text{—CH}_3 + \text{CaCO}_3$$

Определение

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

Общая формула кетонов: $\text{R}_1\text{—C}(\text{O})\text{—R}_2$.

Карбонильная группа $\text{—C}(\text{O})\text{—}$ в кетонах также часто называется **кетогруппой**.

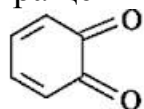
НОМЕНКЛАТУРА И ИЗОМЕРИЯ КЕТОНОВ

В соответствии с международной номенклатурой, названия алифатических и алициклических кетонов образуют, прибавлением суффикса **-он** или **-дион** (для дикетонов) к названиям родоначальных углеводородов, в которых длина цепи отображается корнем слова (проп-, бут- и т.д.).

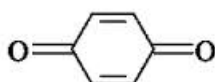
Например: $\text{CH}_3\text{—COCH}_3$ - пропанон; $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CO—CH}_3$ - бутанон.

Самым коротким кетоном является ацетон или пропанон. Для более длинных УВ-цепей (начиная с C5) в конце названия указывается месторасположение кето-группы: $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CO—CH}_2\text{—CH}_3$ - пентанон-3, а $\text{CH}_3\text{—CO—(CH}_2)_2\text{—CH}_3$ - пентанон-2.

Дикетоны ароматического ряда с кетонными группами в ядре называют сокращённым названием углеводорода, добавляя суффикс **-хинон**.



1,2-бензохинон



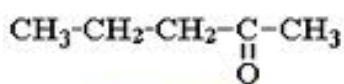
1,4-бензохинон (хинон)

Часто используются названия кетонов, образованные в соответствии с радикально-функциональной номенклатурой, при этом название составляется из радикалов, расположенных при кетогруппе (указываются в алфавитном порядке) и названия класса соединений (функции) **-кетон**. Например, метилэтилкетон (бутанон) — $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—CH}_3$.

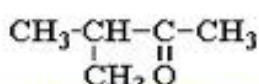
Для простейших кетонов используются их тривиальные названия, например, ацетон (для 2-пропанона) и бензофенон (для дифенилкетона).

Для кетонов, также как и для альдегидов с одной альдегидной группой, характерны:

- изомерия углеродного скелета:

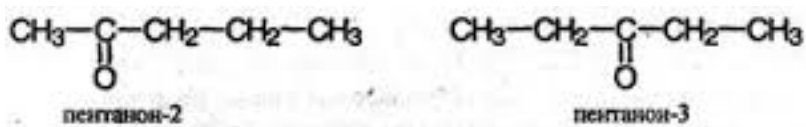


пентанон-2

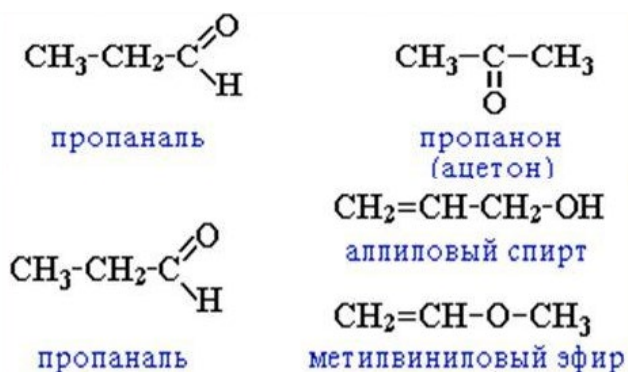


3-метилбутанон-2

- изомерия положения функциональной группы:



- **межклассовая изомерия** - с альдегидами, непредельными спиртами и непредельными простыми эфирами:



Физические свойства кетонов представлены ранее в таблице в разделе "Физические свойства альдегидов".

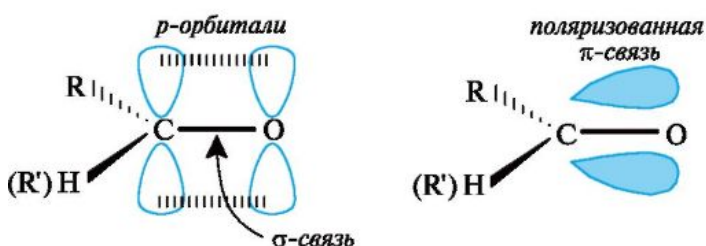
И альдегиды, и кетоны - полярные вещества с избыточной электронной плотностью на атоме кислорода. Температуры кипения альдегидов и кетонов ниже, чем у соответствующих спиртов. Это связано с низкой подвижностью атома водорода в альдегидах и отсутствием такого атома в кетонах, и, соответственно невозможностью образовывать водородные связи.

Химические свойства альдегидов и кетонов

Альдегиды - химически активные соединения. Их высокая реакционная способность связана с наличием полярной связи C=O.

Запомни! Атом углерода несет частичный положительный заряд и может легко атаковаться нуклеофильными агентами. Атом кислорода, соответственно - отрицательный заряд, и будет подвергаться атаке электрофильными агентами.

Общие закономерности



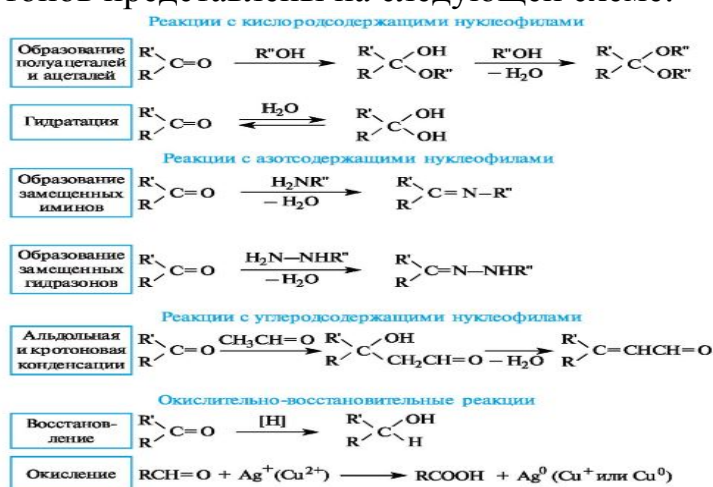
Атом углерода карбонильной группы находится в состоянии sp²-гибридизации, поэтому все σ-связи при этом атоме углерода расположены в плоскости.

π-связь, образованная негибридными p-орбиталями атома углерода перпендикулярна этой плоскости и легко смещается в сторону более электроотрицательного атома кислорода. Карбонильная группа, представляющая собой *реакционный центр в молекуле*, влияет на реакционную способность соседних с ней атомов, особенно на σ-связь α-

звена (эффект сверхсопряжения). Для этой связи характерны реакции, протекающие с основаниями, приводящие к образованию *карбаниона*. Находясь в сопряженных системах карбонильная группа обладает значительным отрицательным мезомерным (-M) эффектом. Исходя из электронного строения карбонильной группы в альдегидах и кетонах следует ожидать, что для этих соединений характерными будут *реакции присоединения с атакой нуклеофила на атом углерода*. Скорость взаимодействия карбонильного соединения с *нуклеофильным реагентом* должна быть тем больше, чем больше положительный заряд на атоме углерода карбонильной группы. Она зависит от многих факторов, таких как:

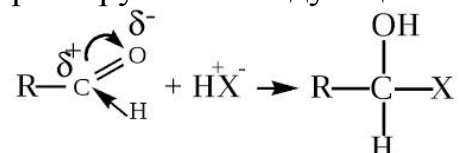
- природа субстрата;
- природа реагента;
- природа катализатора и растворителя.

Альдегиды являются жёсткими **основаниями Льюиса**, поэтому атом кислорода в них может координироваться с сильными кислотами: H^+ , $ZnCl_2$, BF_3 , $AlCl_3$ и т. д. Химические свойства альдегидов **аналогичны кетонам**, однако альдегиды проявляют **большую активность**, что связано с большей поляризацией связи. Кроме того, для альдегидов характерны реакции, не характерные для кетонов, например гидратация в водном растворе. Наиболее важные свойства альдегидов и кетонов представлены на следующей схеме:

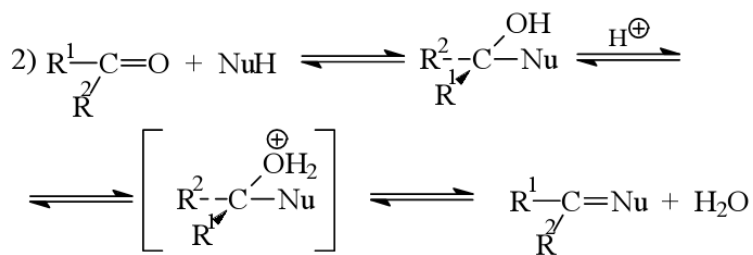


Реакции альдегидов по карбонильной группе

Для альдегидов характерны реакции нуклеофильного присоединения по атому углерода карбонильной группы. Это связано с особенностями ее строения и распределением зарядов (подробнее см. тему "*Гомологические ряды альдегидов и кетонов*"). С **нуклеофильными реагентами** альдегиды реагируют по следующей схеме:



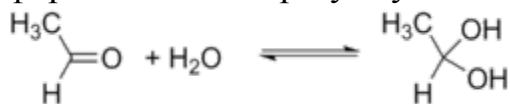
При этом в общем механизм может быть представлен следующим образом:



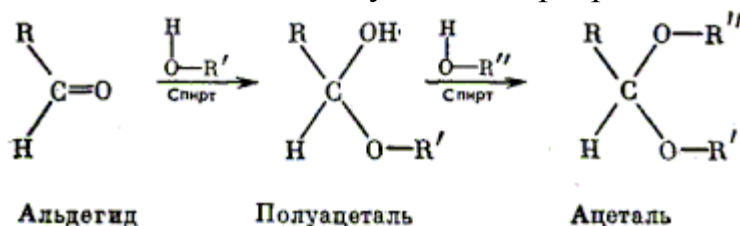
Рассмотрим возможные типы реакций по карбонильной группе.

Реакции с кислородсодержащими нуклеофилами

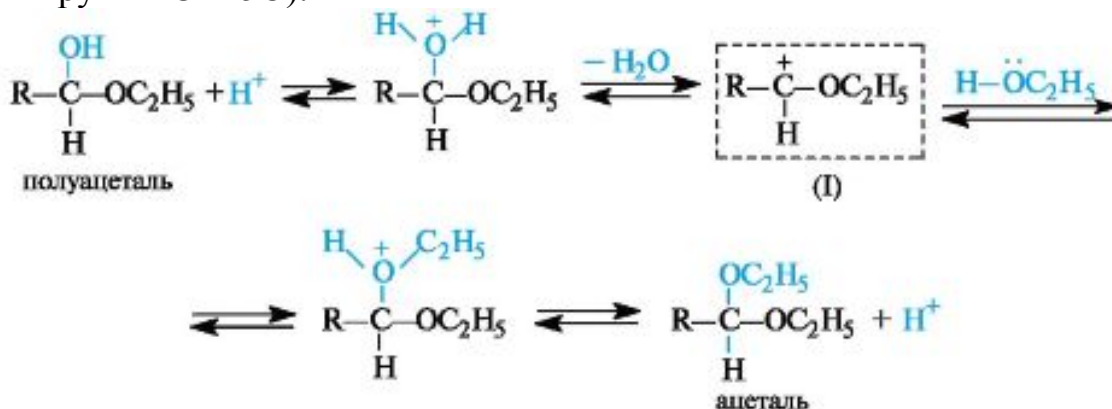
1. **Гидратация альдегидов.** Альдегиды присоединяют воду по нуклеофильному механизму (OH^- - нуклеофил), но образующиеся при гидратации 1,1-диолы неустойчивы, отщепляют молекулу воды и превращаются в исходные карбонильные соединения. Гидратация наблюдается в существенной степени лишь для низших альдегидов. Так, формальдегид образует устойчивый *хлоральгдрат* (гидрат формальдегида):



2. Подобным образом протекает и реакция **присоединения спиртов** по карбонильной группе, в результате которой образуются *полуацетали*. Под действием кислоты полуацеталь превращается в ацеталь:



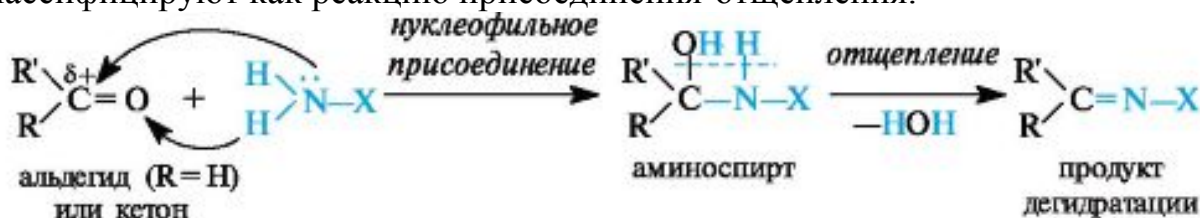
Механизм превращения полуацетала в ацеталь представлен на схеме и включает стадию образования карбокатиона (I), который стабилизируется за счет участия неподеленной пары электронов соседнего атома кислорода (+M-эффект группы $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$):



Реакции образования полуацеталей и ацеталей обратимы, так как в кислой среде происходит их гидролиз. В щелочной среде реакция становится необратимой.

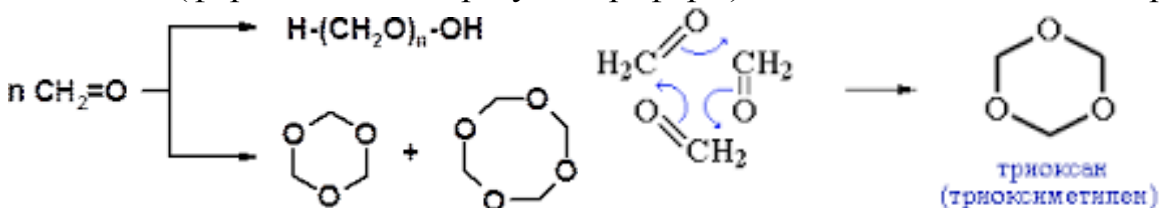
Реакции с азотсодержащими нуклеофилами

1. **Присоединение аминов и их производных.** Амины и другие азотсодержащие соединения общей формулы NH_2X ($\text{X} = \text{R}, \text{NHR}$) реагируют с альдегидами и кетонами в две стадии. На первой стадии образуются продукты нуклеофильного присоединения, которые затем вследствие неустойчивости отщепляют воду. В связи с этим данный процесс в целом классифицируют как реакцию присоединения-отщепления.



Реакции с углеродсодержащими нуклеофилами: полимеризация и конденсация

1. **Реакция полимеризации.** Образование полимеров можно рассматривать как результат нуклеофильной атаки атомом кислорода одной молекулы альдегида карбонильного атома углерода другой молекулы. Эти реакции свойственны в основном альдегидам. В присутствии каталитических количеств минеральных кислот альдегиды полимеризуются в линейные (формальдегид образует параформ) или циклические полимеры:



При нагревании с минеральными кислотами полимеры альдегидов распадаются на исходные продукты.

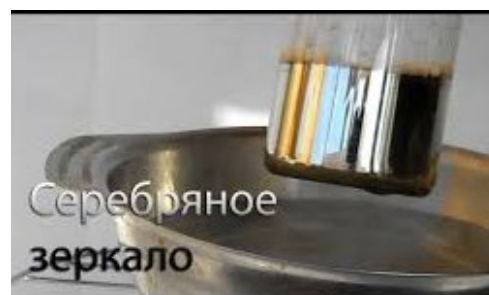
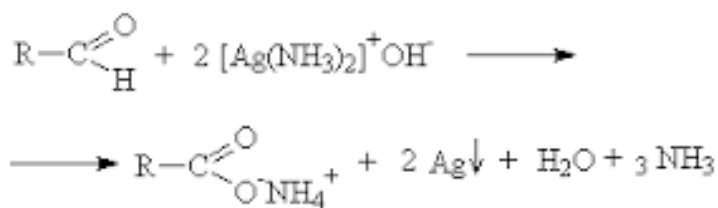
2. Реакция альдольной конденсации

Определение

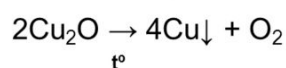
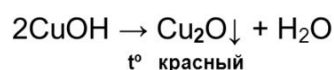
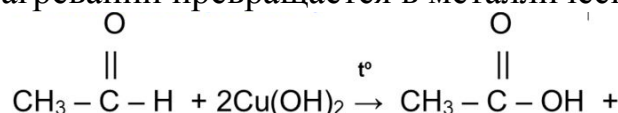
Реакция конденсации - реакция, приводящая к возникновению новой углерод-углеродной связи, когда из двух или нескольких относительно простых молекул образуется новая, более сложная молекула.

Альдоль (от слов альдегид и алкоголь) - продукт реакции, содержащий одновременно гидроксильную и альдегидную группы,

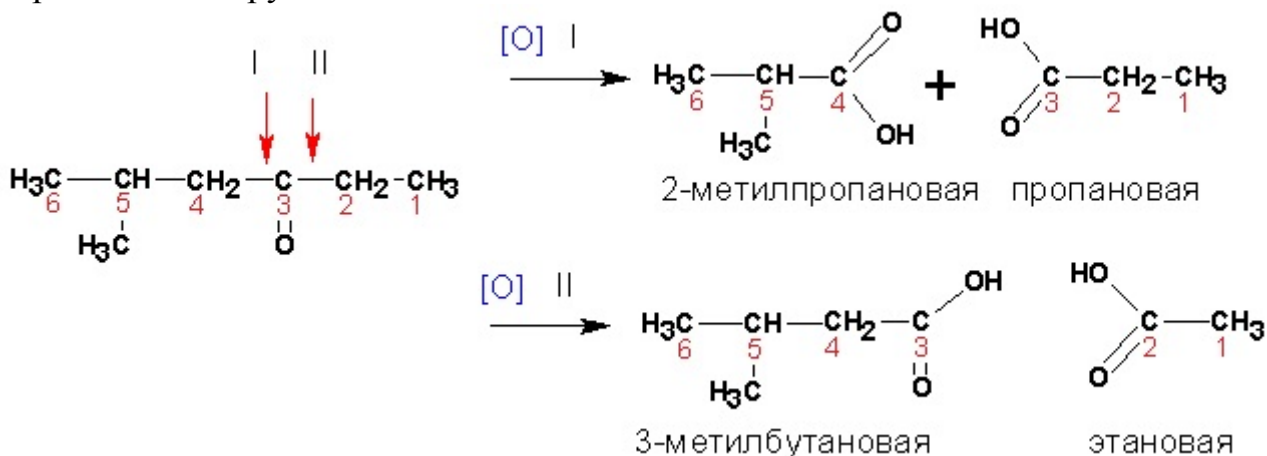
Реакция образования альдоля - реакция альдольной конденсации, или альдольного присоединения.



При взаимодействии с гидроксидом меди альдегидная группа также окисляется до карбоксильной, а медь восстанавливается до Cu(I) и выпадает в виде закиси меди - осадка красно-бурого цвета, который при дальнейшем нагревании превращается в металлическую медь (реакция "медного зеркала")

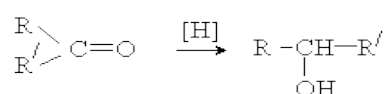
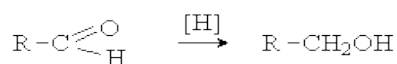


Кетоны к действию окислителей весьма устойчивы и окисляются лишь сильными окислителями при нагревании. Реакция имеет деструктивный характер: при окислении происходит разрыв C-C связи по обе стороны карбонильной группы:



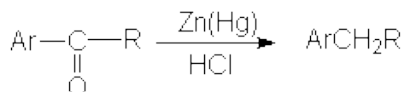
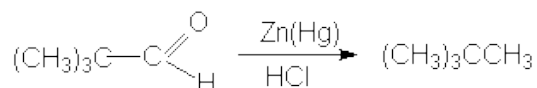
Восстановление карбонильной группы

1. Альдегиды могут восстанавливаться до первичных спиртов, а кетоны - до вторичных спиртов.



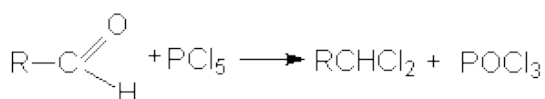
В качестве восстановителей в реакциях восстановления используют молекулярный водород и гидридные комплексы алюминия и бора. В качестве катализаторов этих реакций используют Ni, Pd, Pt, CuCrO

2. При каталитическом восстановлении могут образовываться **предельные УВ**. Так, восстановление альдегидов амальгамированным цинком в соляной кислоте приводит к получению соответствующего алкана.



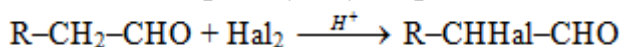
Замещение кислорода карбонильной группы на галогены

Атом кислорода карбонильной группы может быть замещен атомами галогенов при галогенировании соединениями фосфора, серы и др. - $\text{PCl}_5, \text{SOCl}_2$:



Реакции по углеводородному радикалу

1. **Реакции галогенирования.** Особенностью реакций галогенирования (в т.ч. иодирования) галогенами - простыми веществами является замещение атомов водорода у α -углеродного атома при карбонильной группе:



В избытке галогена возможно замещение всех атомов водорода у α -углеродного атома. Скорость реакции не зависит от концентрации галогена, катализаторами реакции могут быть кислоты или основания.

особенности свойств кетонов

Напомним, что в кетонах карбонильная группа $-\text{C}(\text{O})-$ называется **кетогруппой** и соединена с двумя углеводородными радикалами (одинаковыми или разными). Подробнее см. тему "*Гомологические ряды альдегидов и кетонов*".

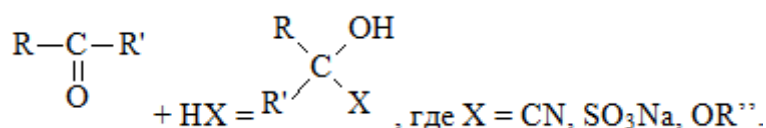
Физические свойства

Низшие кетоны – жидкости, высшие – твердые вещества. Низшие кетоны хорошо смешиваются с водой. Все кетоны хорошо растворимы в спирте и эфире. Плотность кетонов меньше 1. Подробно см. тему "*Гомологические ряды альдегидов и кетонов*".

Химические свойства

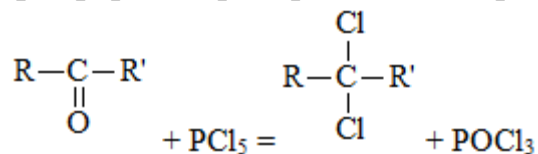
Запомни! Кетоны обладают некоторыми сходными с альдегидами свойствами, но менее активны.

1. Так кетоны с трудом, то есть в более жестких условиях, вступают в **реакции нуклеофильного присоединения**:

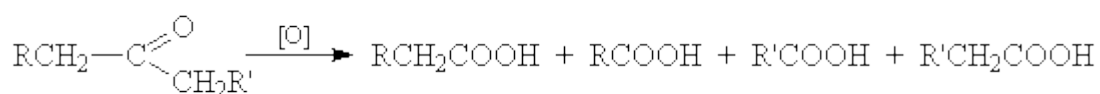


2. **Галогенирование** углеводородного радикала при карбонильной группе в α -положении у кетонов проходит так же как у альдегидов.

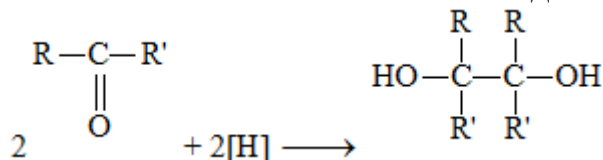
3. Замещение кислорода карбонила в ходе галогенирования соединениями фосфора и серы приводит к образованию геминальных дигалогеналканов:



4. **Кетоны** в отличие от альдегидов **окисляются с большим трудом**, то есть сильными окислителями при нагревании. При этом происходит окислительная деструкция с разрывом С-С-связей по обе стороны карбонильной группы и в общем случае получается смесь четырех карбоновых кислот:



5. **Кетоны восстанавливаются** до соответствующих вторичных спиртов:

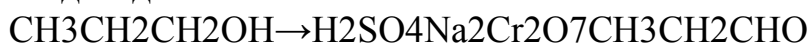


или до соответствующих алканов (аналогично альдегидам).

методы получение альдегидов

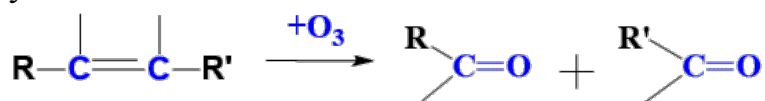
Существует множество методов получения альдегидов. Многие реакции, в результате которых получаются альдегиды, используются для установления строения синтезируемых органических соединений, некоторые используются в лабораторном синтезе. Некоторые реакции имеют промышленное применение. Рассмотрим наиболее известные и часто используемые из них.

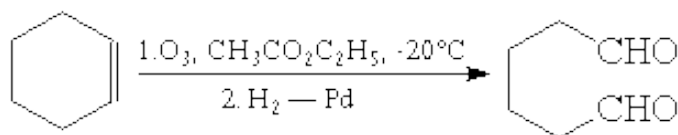
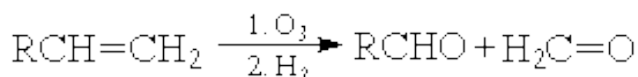
1. **Окисление первичных спиртов** сильными окислителями, например хромовой смесью. Используется для получения простейших (летучих) альдегидов:



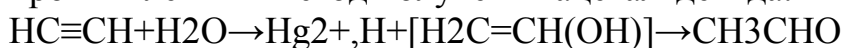
Окисление также можно проводить над оксидом меди при нагревании (см. подробно тему "*Химические свойства спиртов*"). Также, при дегидрировании первичных спиртов могут быть получены альдегиды, а вторичных - кетоны (см. там же).

2. **Окисление алкенов и циклоалкенов.** Окисление проводится озоном с одновременным гидрированием. Данный метод имеет ограниченное применение для синтеза альдегидов, он может использоваться для установления положения двойных связей в молекуле:





3. **Гидратация алкинов (реакция Кучерова)** используется как промышленный метод получения ацетальдегида:



Из гомологов ацетилена получают кетоны

4. **Каталитическое окисление метана** лежит в основе промышленного получения формальдегида:

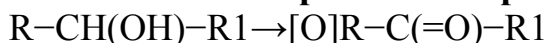


Кетоны широко используются в качестве растворителей лаков, красок, а также в органическом синтезе, в том числе синтезе лекарственных препаратов. Наибольшее применение имеет ацетон.

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ КЕТОНОВ

Среди методов получения кетонов можно выделить следующие основные:

1. **Окисление вторичных спиртов:**



2. **Каталитическое дегидрирование вторичных спиртов** (подробнее см. тему "Химические свойства спиртов")

3. **Каталитическая гидратация алкинов (кроме этина)** (реакция Кучерова):

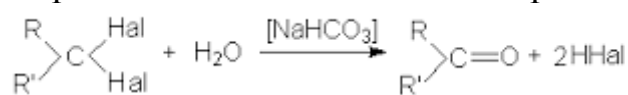


4. **Термическое разложение солей карбоновых кислот щелочноземельных металлов:**



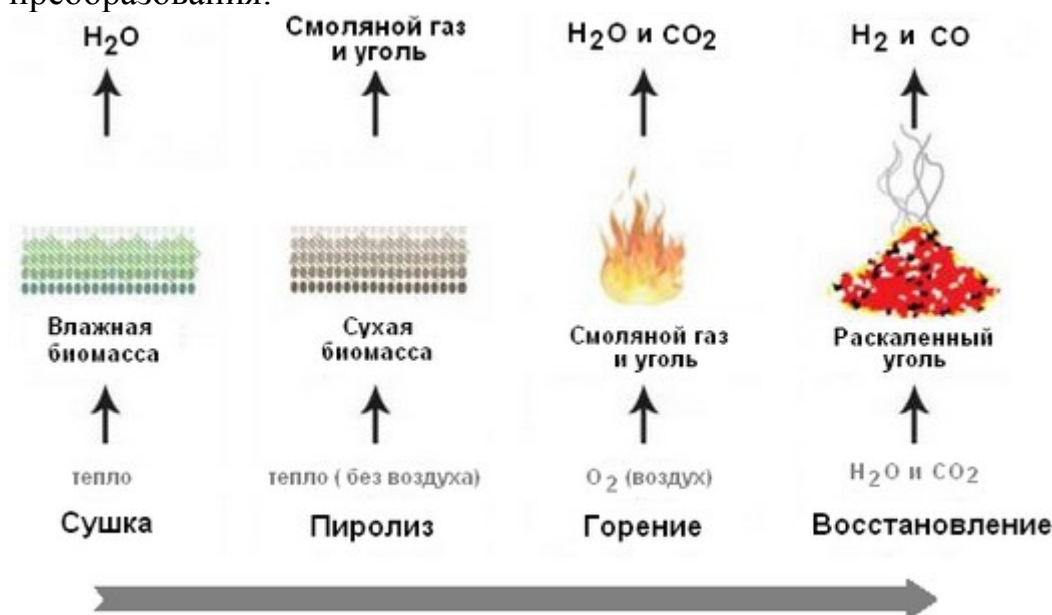
При разложении солей других карбоновых кислот также образуются соответствующие симметричные кетоны.

5. **Гидролиз геминальных дигалогеналканов.** Как вы помните, гидролиз вицинальных галогеналканов приводит к образованию гликолей. В случае гидролиза геминальных галогенпроизводных УВ получают кетоны:



6. **Сухая перегонка или пиролиз древесины** - нагревание древесины до 450—550°C без доступа воздуха с образованием газообразных продуктов — углекислого газа, окиси углерода, метана и др., жидких веществ и твёрдого остатка — древесного угля. Сухой перегонке можно подвергать не только древесину или опилки (то есть отходы деревообработки), но и растительные отходы сельского хозяйства (жмых, солому и др.)

Пиролиз осуществляют в специальных *газогенераторных установках*, где происходит не только пиролиз древесины (правильнее это процесс называют частичным или неполным окислением углерода), но и другие физико-химические процессы. Так, в газогенераторе сырье проходит четыре этапа преобразования:



Газообразные и жидкие продукты выделяются в виде парогазовой смеси, при охлаждении которой получается *дистиллят*, разделяющийся при отстаивании на подсмольную воду (жижку) и древесную смолу. При переработке жижки получают уксусную кислоту, метиловый спирт (отсюда название метанола - древесный спирт), ацетон и другие полезные продукты.

использование ПЕРЕГРУППИРОВОК В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

Методы направленного органического синтеза часто используют реакции связанные с различными перегруппировками, так как в этих случаях получаются индивидуальные вещества с хорошим выходом. Изучение молекулярных перегруппировок имеет большое значение для установления механизмов химических реакций. Многие перегруппировки используются в промышленно важных процессах, таких как изомеризация углеводородов нефти для получения высокооктанового моторного топлива, синтез капролактама, синтеза полупродуктов и красителей. Многие перегруппировки носят имена ученых, впервые разработавших их механизмы. Например, перегруппировки Кляйзена, Бекмана, Фаворского и другие. Некоторые отражают сущность механизма перегруппировки: кетоенольная таутомерия, бензидиновая перегруппировка, пинаколиновая перегруппировка и др. Например, *пинаколиновая перегруппировка* приводит к образованию кетонов.

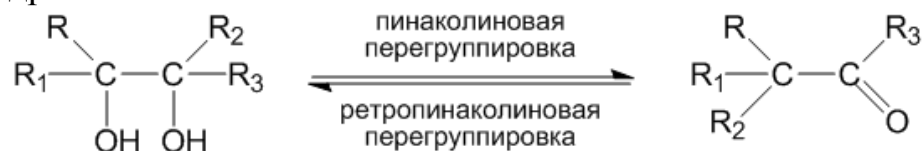
7. Молекулярные перегруппировки - один из способов получения кетонов.

Определение

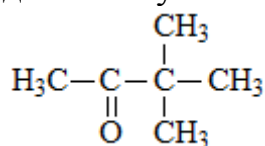
Пинаколиновая и ретропинаколиновая перегруппировки — общее название реакций взаимных превращений 1,2-диолов и соответствующим им

карбонильных соединений, которые сопровождаются 1,2-миграцией заместителей.

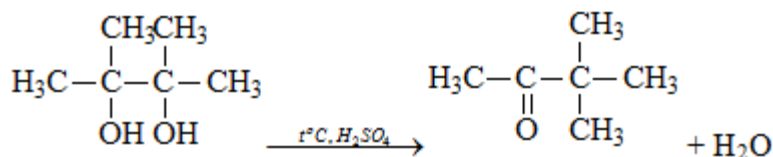
Пинаколиновая перегруппировка открыта российским химиком Бутлеровым А. М. Это как правило превращение третичных диолов (*пинаконов*) в кетоны (*пинаколины*) действием электрофильных реагентов, в качестве которых выступают кислоты, ангидриды кислот, галогенангидриды кислот, $ZnCl_2$ и др.



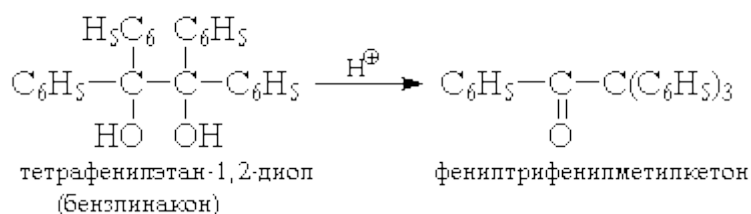
Перегруппировка 1,2 гликолей является примером получения кетонов с разветвленной углеродной цепью и используется для синтеза 3,3-диметилбутанона - первого представителя ряда **пинаколинов**,



Он образуется в ходе пинаколиновой перегруппировки из пинакона в условиях кислой среды и при нагревании:



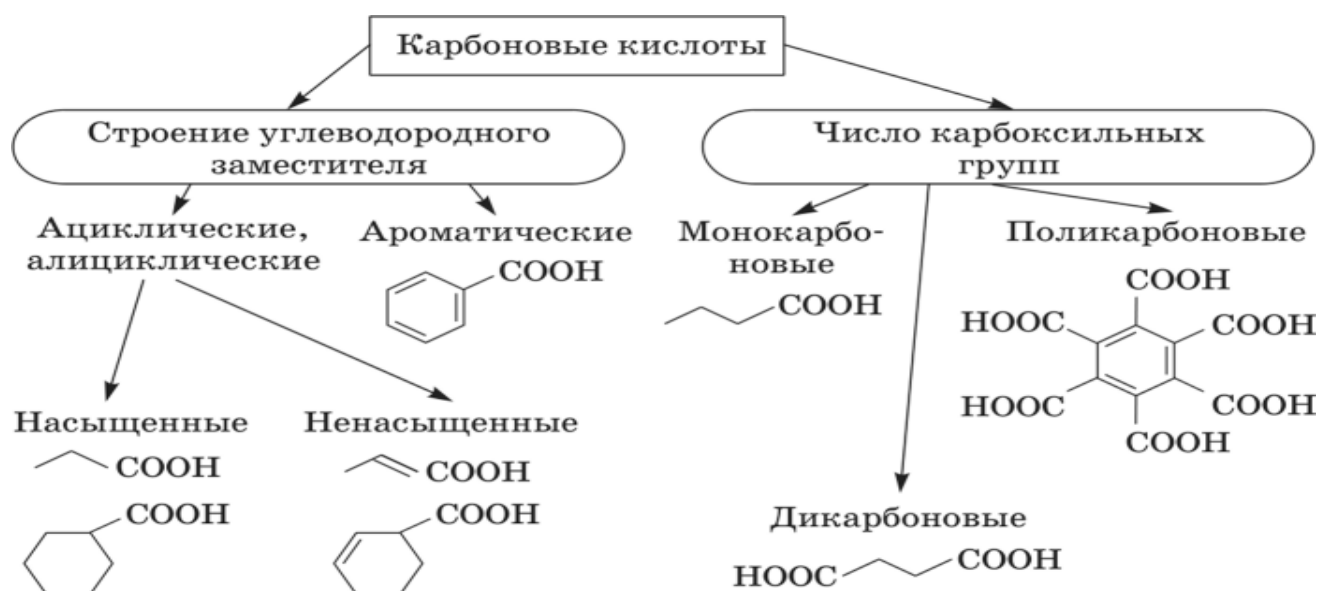
В аналогичных условиях происходит перегруппировка бензпинакона и образуется соответствующий кетон:



Карбоновые кислоты — это производные углеводородов, содержащие функциональную группу —of, называемую карбоксильной.

Классификация, номенклатура

Карбоновые кислоты классифицируют исходя из строения углеродного скелета, степени ненасыщенности и числа карбоксильных групп.



Основные принципы номенклатуры карбоновых кислот изложены в 1.4. В соответствии с правилами заместительной номенклатуры ИЮПАК название кислоты образуют из названия углеводорода, соответствующего главной цепи, с добавлением суффикса *-овая* для моно- и *-диовая* — для дикарбоновых кислот.



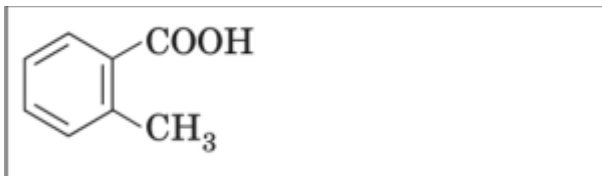
Если атом углерода карбоксильной группы не включен в состав родовой структуры, то группа COOH выступает в качестве заместителя и ее обозначают либо суффиксом *-карбоновая кислота*, либо префиксом *карбокси-*. В ароматическом ряду для родоначальной структуры используют названия бензойная или нафтойная кислота.

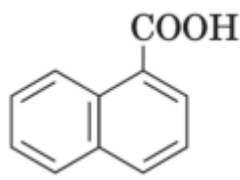
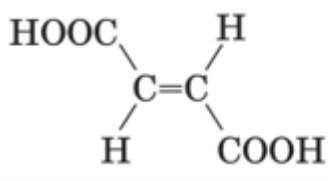
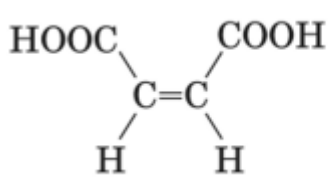
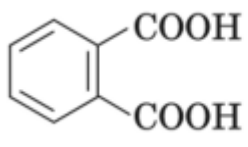
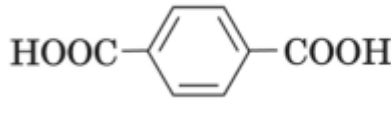
Для первых пяти членов гомологического ряда ациклических моно- и дикарбоновых кислот номенклатура ИЮПАК допускает *тривиальные названия*, зачастую связанные с теми природными источниками, из которого они были выделены, например: муравьиная (лат. *formica* — муравей), уксусная (лат. *acetum* — уксус), масляная (лат. *buturum* — масло), щавелевая (лат. *oxalis* — щавель) и др. (табл. 17.1).

Таблица

Примеры названий карбоновых кислот

Структурная формула	Номенклатура ИЮПАК	Тривиальные названия
<i>Монокарбоновые насыщенные кислоты</i>		
$\text{H}-\text{COOH}$	Метановая	Муравьиная
CH_3-COOH	Этановая	Уксусная

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$	Пропановая	Пропионовая
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$	Бутановая	Масляная
$\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-COOH}$	2-Метилпропановая	Изомасляная
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{16}\text{-COOH}$	Октадекановая	Стеариновая
	Циклогексанкарбоновая	—
<i>Монокарбоновые ненасыщенные кислоты</i>		
$\text{CH}_2\text{=CH-COOH}$	Пропеновая	Акриловая
$\text{CH}_3\text{-CH=CH-COOH}$	Бут-2-еновая	Кротоновая
$\text{CH}_2\text{=C}(\text{CH}_3)\text{-COOH}$	2-Метилпропеновая	Метакриловая
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_7\text{-C=C}(\text{H})\text{-(CH}_2\text{)}_7\text{-COOH}$	(?)-октадец-9-еновая	Олеиновая
<i>Монокарбоновые ароматические кислоты</i>		
	Бензойная	—
Структурная формула	Номенклатура ИЮПАК	Тривиальные названия
	2-Метилбензойная	o-Толуиловая

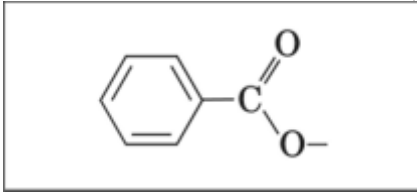
	1-Нафтойная	—
<i>Дикарбоновые насыщенные кислоты</i>		
HOOC–COOH	Этандиовая	Щавелевая
HOOC–CH ₂ –COOH	Пропандиовая	Малоновая
HOOC–CH ₂ –CH ₂ –COOH	Бутандиовая	Янтарная
HOOC–(CH ₂) ₃ –COOH	Пентандиовая	Глутаровая
HOOC–(CH ₂) ₄ –COOH	Гександиовая	Адипиновая
<i>Дикарбоновые ненасыщенные кислоты</i>		
	(-E)-Бутендиовая	Фумаровая
	(^)-Бутендиовая	Малеиновая
<i>Дикарбоновые ароматические кислоты</i>		
	Бензол-1,2-дикарбоновая	Фталевая
	Бензол-1,4-дикарбоновая	Терефталевая

Остаток карбоновой кислоты после отщепления группы OH называют ацилом (от лат. acid — кислота) или ацильной группой, а кислотный остаток, образующийся в результате отщепления атома водорода гидроксильной группы, — ацилоксигруппой или ацилатом. Названия ацилов и ацилатов образуют из названий соответствующих кислот, используя соответственно суффиксы -оил (ил) или -оат (ат) (табл. 17.2).

Таблица

Примеры названий кислотных остатков

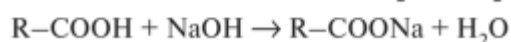
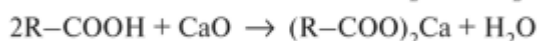
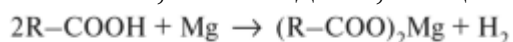
Ацил $R-C \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} O \\ \diagdown \end{matrix}$		Ацилат $R-C \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} O \\ \diagdown \\ O- \end{matrix}$	
Формула	Название ацила	Формула	Название ацилата
$H-C \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} O \\ \diagdown \end{matrix}$	Метаноил (формил)	$H-C \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} O \\ \diagdown \\ O- \end{matrix}$	Метаноат (формиат)
$CH_3-C \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} O \\ \diagdown \end{matrix}$	Этаноил (ацетил)	$CH_3-C \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} O \\ \diagdown \\ O- \end{matrix}$	Этаноат (ацетат)
$CH_3-CH_2-C \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} O \\ \diagdown \end{matrix}$	Пропаноил (пропионил)	$CH_3-CH_2-C \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} O \\ \diagdown \\ O- \end{matrix}$	Пропаноат (пропионат)
$CH_3-CH_2-CH_2-C \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} O \\ \diagdown \end{matrix}$	Бутаноил (бутирил)	$CH_3-CH_2-CH_2-C \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} O \\ \diagdown \\ O- \end{matrix}$	Бутаноат (бутират)
$CH_2=CH-C \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} O \\ \diagdown \end{matrix}$	Акрилоил	$CH_2=CH-C \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} O \\ \diagdown \\ O- \end{matrix}$	Акрилат

	Бензоил		Бензоат
---	---------	--	---------

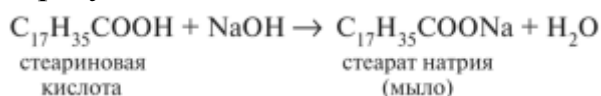
Атом углерода, входящий в состав карбоксильной, ацильной или ацилатной групп, называют *ацильным атомом углерода*.

Химические свойства карбоновых кислот определяются влиянием карбоксильной группы —COOH.

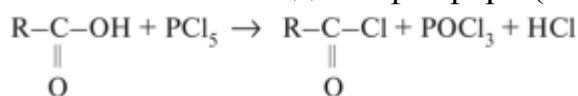
1. *Образование солей*. Карбоновые кислоты вступают во взаимодействие с металлами, их оксидами, со щелочами или основаниями, образуя соли:



При растворении высших жирных кислот в растворах едких щелочей образуются соли, называемые мылами:

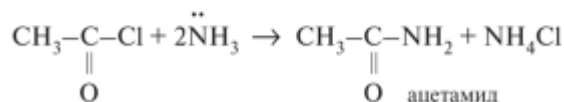
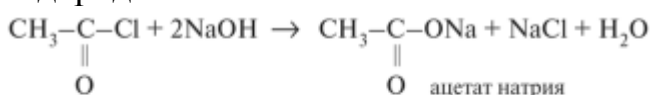


2. *Образование галогенангидридов*. Галогенангидриды — продукты замещения гидроксильных групп в карбоксиле на галоген. Они образуются при взаимодействии карбоновых кислот с галогенидами фосфора (PCl₃, PCl₅)



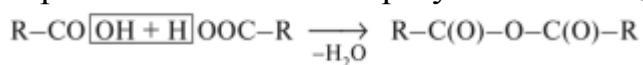
или хлористым тионилем SOCl₂:

Галогенангидриды обладают высокой реакционной способностью. Атом галогена, связанный с ацильной группой, чрезвычайно подвижен и легко вступает в реакции обмена. Это происходит при взаимодействии с соединениями, содержащими атом металла или активный (подвижный) атом водорода:

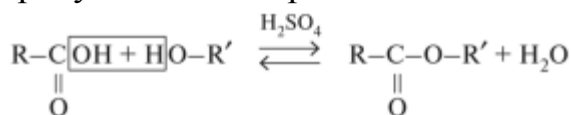


Такие реакции называют реакциями ацилирования, так как они позволяют ввести в молекулу многих веществ ацильный радикал.

3. *Образование ангидридов*. При отнятии молекулы воды от двух молекул карбоновой кислоты образуется ее ангидрид:



4. *Образование сложных эфиров*. Карбоновые кислоты и спирты в присутствии минеральных кислот образуют сложные эфиры:



Литература: [1, 2, 3, 4, 5, 6]

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ ЗНАНИЙ

1. Применение карбоновых кислот.
2. Какие свойства уксусной кислоты позволяют зачислить ее к кислотам?
3. Какая группа атомов определяет физические и химические свойства карбоновых кислот?
4. Эстеры.
5. Биологическая роль жиров.
6. Чем пахнут эстеры?
7. Какие вещества относятся к альдегидам?
8. Какова общая формула для альдегидов?
9. Каково влияние электронного строения на свойства альдегидов?
10. Назовите способы получения наиболее важных альдегидов.
11. Какие вещества называются кислотами с точки зрения теории электролитической диссоциации Аррениуса?
12. По каким признакам можно классифицировать неорганические кислоты?
13. Какие кислоты называют слабыми и сильными?
14. Назовите общие химические свойства кислот.
15. С чем связаны свойство карбоновых кислот растворяться в воде и уменьшение их растворимости с нарастанием углеводородного радикала в молекуле?
16. Какие органические соединения называются кислотами?
17. Какие общие химические свойства имеют неорганические кислоты? По каким признакам можно классифицировать карбоновые кислоты?
18. Какие вы знаете правила техники безопасности с карбоновыми кислотами?
19. Поясните сущность взаимного влияния атомов в молекулах карбоновых кислот?
20. Какая функциональная группа входит в состав карбоновых кислот?

Лекция 8. Тема: КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ. УГЛЕВОДЫ.

Цель: рассмотреть строение молекул карбоновых кислот и карбоксильной группы; познакомить с классификацией и номенклатурой карбоновых кислот; изучить физические свойства карбоновых кислот, их биологическую роль и распространение в природе; рассмотреть химические свойства и способы получения карбоновых кислот; рассмотреть строение и виды изомерии сложных эфиров; познакомить с номенклатурой этого класса соединений; изучить особенности реакций этерификации и гидролиза сложных эфиров; рассказать о распространенности сложных эфиров в природе; рассмотреть состав и строение молекул жиров; привести

классификацию жиров; изучить реакцию омыления и гидрирования жиров; ознакомить с получением мыла; решение задач на установление формулы и строения вещества по продуктам его сгорания; ознакомить с новым классом кислородсодержащих соединений - углеводов; рассмотреть их состав и классификацию, представителей каждой группы; сообщить о биологической роли углеводов и их значении в жизни человека; ознакомить с важнейшими представителями моносахаридов - глюкозой и фруктозой; рассмотреть их физические свойства и нахождение в природе; изучить строение молекулы глюкозы; рассмотреть химические свойства глюкозы и ее применение; рассмотреть химические свойства крахмала и глюкозы; познакомить с применением полисахаридов; ввести понятие об искусственных волокнах

Количество часов: 1 час.

План

1. Гомологический ряд предельных одноосновных карбоновых кислот.
2. Химические свойства карбоновых кислот.
3. Способы получения карбоновых кислот.
4. Отдельные представители и их значение.
5. Сложные эфиры. Жиры.
6. Соли карбоновых кислот.
7. Понятие об углеводах.
8. Моносахариды.
9. Дисахариды.
10. Полисахариды.

Ключевые понятия и термины: высшие карбоновые кислоты, многоатомные спирты, глицерин, эстеры, гидролиз, омыление, синтетические моющие средства, функциональная группа, мыла, углеводы, глюкоза, альдегидоспирт, альдегидная и циклическая форма глюкозы, моносахариды, дисахариды, фруктоза, сахароза, крахмал, целлюлоза, полисахариды, гидролиз, полимеры, искусственные волокна.

ПРЕДЕЛЬНЫЕ ОДНООСНОВНЫЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

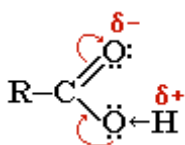


Гомологический ряд

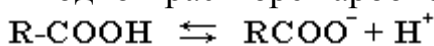
Название		Формула кислоты	t _{пл.} °C	t _{кип.} °C	ρ г/см ³
кислоты					
муравьиная	метановая	HCOOH	8,3	100,5	1,22
уксусная	этановая	CH ₃ COOH	16,8	118	1,05
пропионовая	пропановая	CH ₃ CH ₂ COOH	-21	141	0,99
масляная	бутановая	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	-6	164	0,96

Строение карбоксильной группы

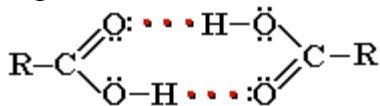
Карбоксильная группа сочетает в себе две функциональные группы – карбонил >C=O и гидроксил -OH, взаимно влияющие друг на друга:



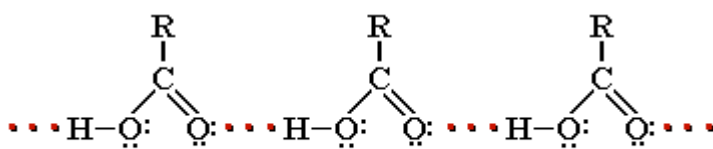
Кислотные свойства карбоновых кислот обусловлены смещением электронной плотности к карбонильному кислороду и вызванной этим дополнительной (по сравнению со спиртами) поляризации связи O–H. В водном растворе карбоновые кислоты диссоциируют на ионы:



Растворимость в воде и высокие температуры кипения кислот обусловлены образованием межмолекулярных водородных связей.



Образование димеров
карбоновых кислот



Ассоциация молекул
карбоновых кислот

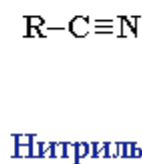
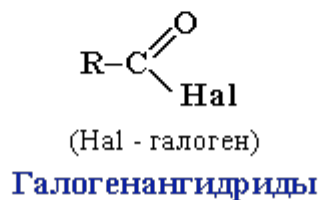
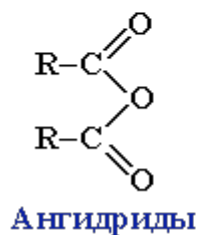
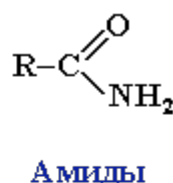
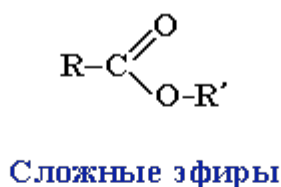
С увеличением молекулярной массы растворимость кислот в воде уменьшается.

Физические свойства предельных одноосновных кислот

Низшие члены этого ряда при обычных условиях представляют собой жидкости, обладающие характерным острым запахом. Например, этановая (уксусная) кислота имеет характерный "уксусный" запах. Безводная уксусная кислота при комнатной температуре представляет собой жидкость; при 17 °С она замерзает, превращаясь в льдистое вещество, которое получило название "ледяная" уксусная кислота. Средние представители этого гомологического ряда — вязкие, "маслообразные" жидкости; начиная с C₁₀ — твердые вещества.

Простейший представитель – муравьиная кислота HCOOH – бесцветная жидкость с т. кип. 101 °С, а чистая безводная уксусная кислота CH₃COOH при охлаждении до 16,8 °С превращается в прозрачные кристаллы, напоминающие лед (отсюда ее название ледяная кислота). Простейшая ароматическая кислота - бензойная C₆H₅COOH (т. пл. 122,4°С) - легко возгоняется, т.е. переходит в газообразное состояние, минуя жидкое. При охлаждении её пары сублимируются в кристаллы. Это свойство используется для очистки вещества от примесей.

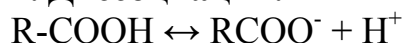
Карбоновые кислоты проявляют высокую реакционную способность. Они вступают в реакции с различными веществами и образуют разнообразные соединения, среди которых большое значение имеют **функциональные производные**, т.е. соединения, полученные в результате реакций по карбоксильной группе.



Названия солей составляют из названий остатка RCOO^- (карбоксилат-иона) и металла. Например, CH_3COONa – ацетат натрия, $(\text{HCOO})_2\text{Ca}$ – формиат кальция, $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOK}$ – стеарат калия и т.п.

I. Общие с другими кислотами

1. Диссоциация:



-Сила кислот уменьшается в ряду:

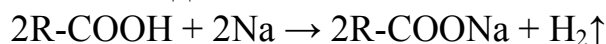


ВИДЕО:

Растворимость в воде различных карбоновых кислот

Карбоновые кислоты - слабые электролиты

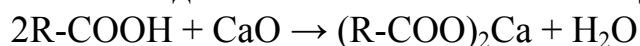
2. Взаимодействие с активными металлами:



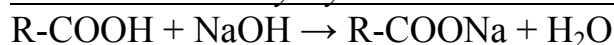
ВИДЕО:

Взаимодействие уксусной кислоты с металлами

3. Взаимодействие с основными оксидами и основаниями:

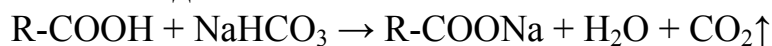


Взаимодействие уксусной кислоты с оксидом меди (II)



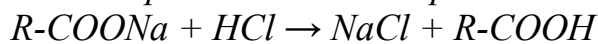
Взаимодействие уксусной кислоты с раствором щелочи

4. Взаимодействие с солями слабых кислот:

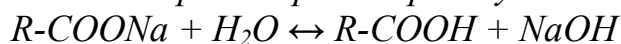


Взаимодействие уксусной кислоты с карбонатом натрия

-Соли карбоновых кислот разлагаются сильными минеральными кислотами:

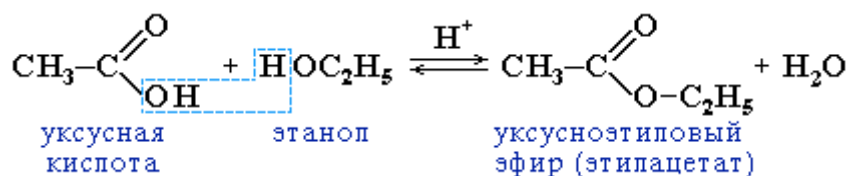


-В водных растворах гидролизуются:



Гидролизацетата натрия

5. Образование сложных эфиров со спиртами:



II. Специфические свойства

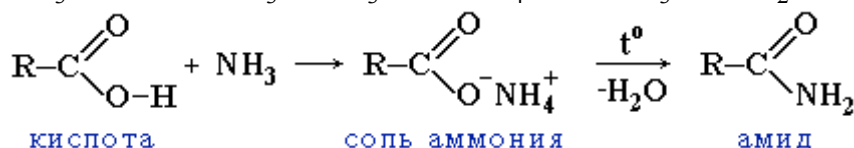
1. Образование функциональных производных R-CO-X

(свойства гидроксильной группы)

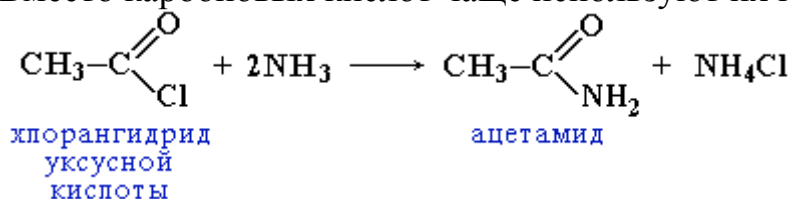
Получение хлорангидридов:



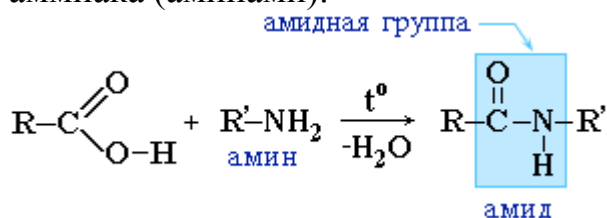
2. Образование амидов



Вместо карбоновых кислот чаще используют их галогенангидриды:



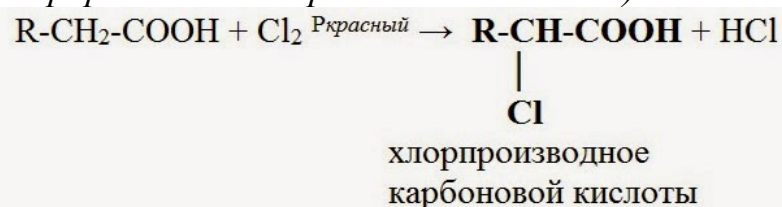
Амиды образуются также при взаимодействии карбоновых кислот (их галогенангидридов или ангидридов) с органическими производными аммиака (аминами):



Амиды играют важную роль в природе. Молекулы природных пептидов и белков построены из α-аминокислот с участием амидных групп - пептидных связей

3. Реакции замещения с галогенами

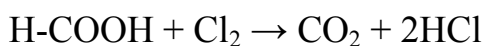
(свойства углеводородного радикала, образуется α-хлорпроизводное карбоновой кислоты):



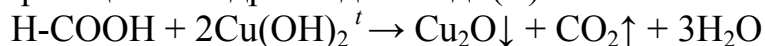
4. Особенности муравьиной кислоты H-COOH:

- Даёт реакцию «Серебряного зеркала»:

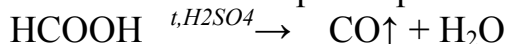
$$\text{H-COOH} + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} \rightarrow 2\text{Ag}\downarrow + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$$
- Окисление хлором:



· Вступает в реакцию с гидроксидом меди(II):



· Разлагается при нагревании:



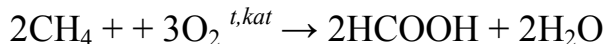
Получение карбоновых кислот

I. В промышленности

1. Выделяют из природных продуктов

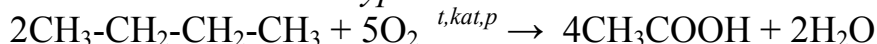
(жиров, восков, эфирных и растительных масел)

2. Окисление алканов:



метан

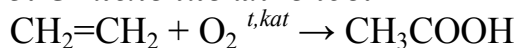
муравьиная кислота



н-бутан

уксусная кислота

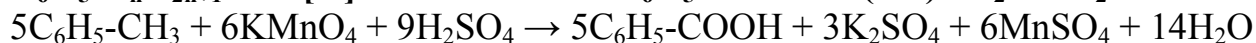
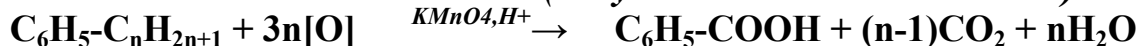
3. Окисление алкенов:



этилен



4. Окисление гомологов бензола (получение бензойной кислоты):



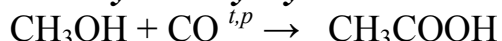
толуол

бензойная кислота

5. Получение муравьиной кислоты:



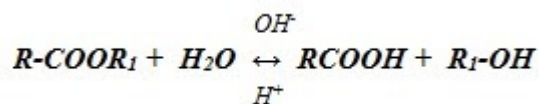
6. Получение уксусной кислоты:



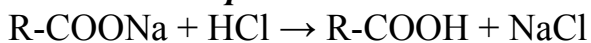
Метанол

II. В лаборатории

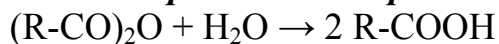
1. Гидролиз сложных эфиров:



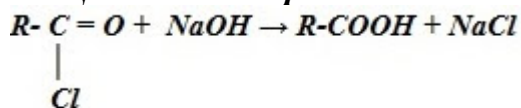
2. Из солей карбоновых кислот:



3. Растворением ангидридов карбоновых кислот в воде:



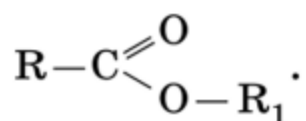
4. Щелочной гидролиз галоген производных карбоновых кислот:



III. Общие способы получения карбоновых кислот

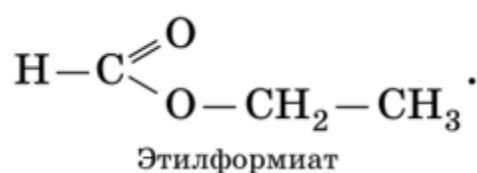
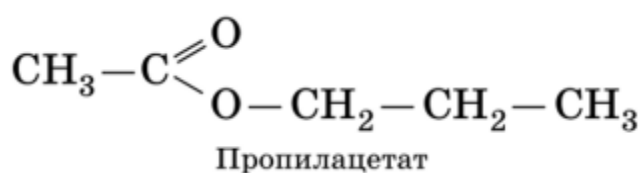
1. Окисление альдегидов:

Сложные эфиры — это производные карбоновых кислот, в которых гидроксильная группа замещена на остаток спирта.



Номенклатура и изомерия

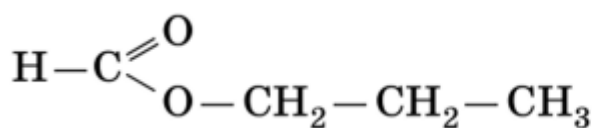
По систематической номенклатуре названия сложных эфиров производят от названия углеводородного радикала и кислотного остатка, с которым связан радикал. При названии кислотного остатка вместо окончания «-овая» и слова «кислота» используют суффикс «-ат».



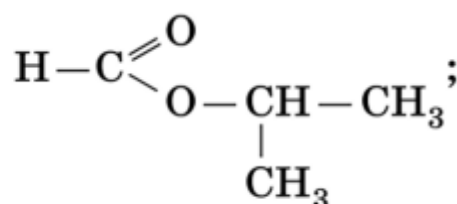
Часто сложные эфиры называют по остаткам кислот и спиртов, из которых они состоят. Эфиры, рассмотренные выше, могут быть названы уксуснопропиловым и муравьиноэтиловый соответственно.

Для сложных эфиров характерны:

1) изомерия углеродного скелета:

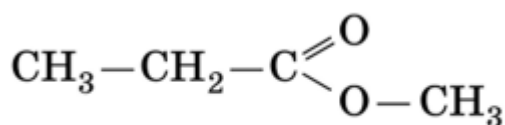


Пропилформиат

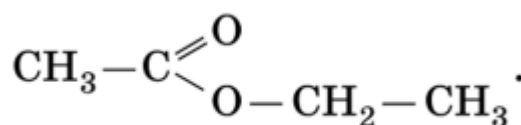


Изопропилформиат

2) изомерия положения сложноэфирной группы (начинается со сложных эфиров, в молекуле которых содержится не менее 4-х атомов углерода):

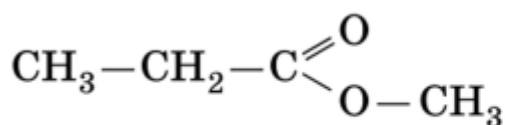


Метилпропионат

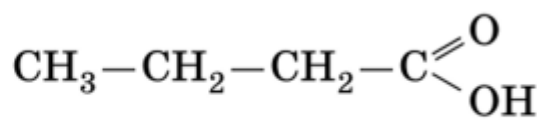


Этилацетат

3) межклассовая изомерия:



Метилпропионат



Бутановая (масляная) кислота

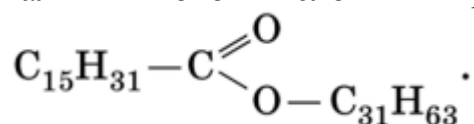
Физические свойства и применение

Сложные эфиры низших карбоновых кислот и спиртов — летучие,

легковоспламеняющиеся жидкости с плотностью меньше 1,0. Они практически нерастворимы в воде, зато хорошо растворяются в неполярных органических растворителях. Сложные эфиры не участвуют в образовании межмолекулярных водородных связей, поэтому температуры их кипения ниже, чем у карбоновых кислот со сходной молекулярной массой. Многие низкомолекулярные эфиры обладают приятным фруктовым запахом, например масляноэтиловый эфир — запахом абрикосов, маслянобутиловый — ананасов, уксусноизоамиловый — груши и т. д. Их применяют в качестве отдушек при приготовлении напитков. Многие сложные эфиры — прекрасные растворители, поэтому они используются в химическом синтезе и технике.

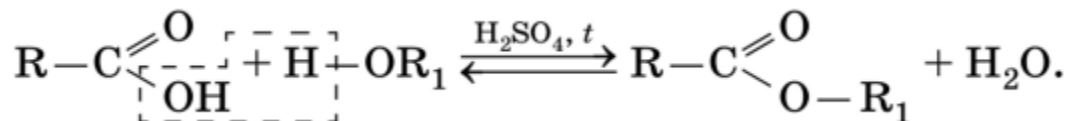
Сложные эфиры высших жирных кислот и высших одноатомных спиртов называют восками. Это твёрдые вещества, обладающие слабым запахом, с низкими температурами кипения, нерастворимые в воде.

Например, основным веществом пчелиного воска является сложный эфир пальмитиновой кислоты и мирицилового спирта (мирицилпальмитат):



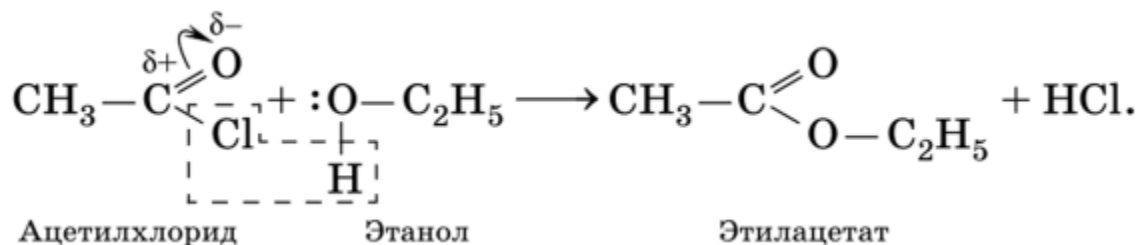
Способы получения

Сложные эфиры получают реакцией этерификации — взаимодействием карбоновой кислоты со спиртом в присутствии сильной минеральной кислоты при нагревании:



Этерификация — обратимый процесс. Прямая реакция — это образование сложного эфира, обратная — его кислотный гидролиз. Для смещения равновесия в сторону образования конечного продукта реакции необходимо отгонять воду.

Сложные эфиры можно получить из хлорангидридов прямым взаимодействием со спиртами:

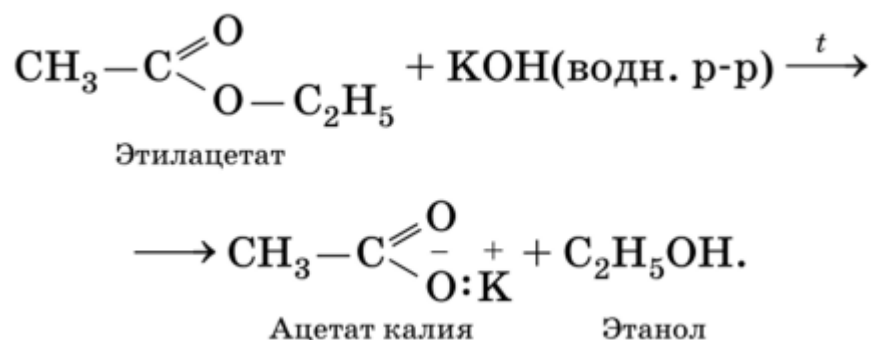


Химические свойства

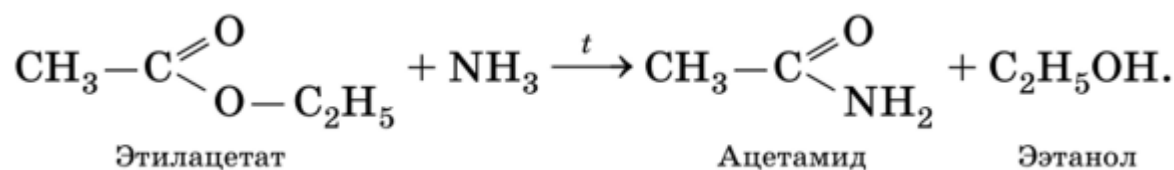
Сложные эфиры характеризуются низкой реакционной способностью. Они вступают в химические реакции только при нагревании и в присутствии катализатора. Особого внимания заслуживает гидролиз сложных эфиров. Эти

соединения подвергаются гидролизу при нагревании в присутствии минеральных кислот или щелочей. В кислой среде реакция обратима и, как было сказано, представляет собой реакцию, обратную этерификации.

При нагревании со щелочью сложные эфиры необратимо гидролизуются с образованием соли исходной карбоновой кислоты и спирта:



Под действием аммиака при нагревании сложные эфиры превращаются в амиды соответствующих карбоновых кислот:



Среди сложных эфиров особое место занимают жиры.

ЖИРЫ

Жиры — это природные сложные эфиры различных высших монокарбоновых кислот и трёхатомного спирта глицерина. Поэтому эти соединения называют глицеридами или по современной номенклатуре — триацилглицеринами (триацилглицеролами).

В основном остатки карбоновых кислот, входящие в состав жиров, имеют неразветвленную углеродную цепь с четным количеством атомов углерода (обычно C_{16} — C_{22})* Наиболее часто в состав жиров входят остатки предельных пальмитиновой (C_{16}) и стеариновой (C_{18}) кислот и непредельной олеиновой (C_{18}) кислоты. Хотя в некоторых жирах встречаются и низшие кислоты, например в сливочном масле содержатся остатки масляной кислоты (C_4).

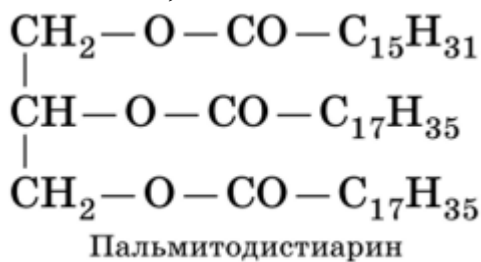
Формально образование жиров можно представить, как результат взаимодействия глицерина и карбоновых кислот, хотя процесс синтеза этих соединений очень сложен.



Жиры относят к простым, если они содержат остатки одной и той же кислоты:



или смешанным, если в их состав входят остатки разных



кислот:

Физические свойства

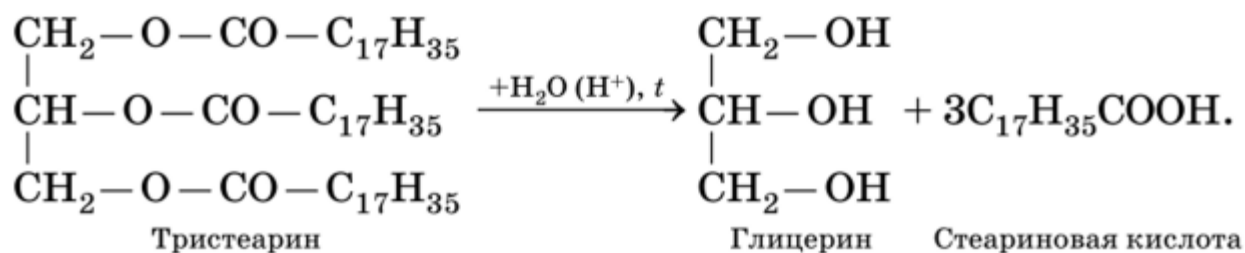
Все жиры легче воды и в ней нерастворимы. Они хорошо растворяются в неполярных органических растворителях (бензине, бензоле, диэтиловом эфире, дихлорэтане и др.). Хорошо впитываются волокнистыми и пористыми веществами, кожей, бумагой.

По агрегатному состоянию жиры делятся на твёрдые, обычно это животные жиры, и жидкие — растительные масла. Агрегатное состояние жиров определяется природой карбоновых кислот, входящих в состав этих соединений. Твёрдые жиры (свиной, бараний, говяжий) представлены глицеридами в состав, которых входят высшие предельные кислоты, тогда как в составе масел (подсолнечное, оливковое, хлопковое, кукурузное) преобладают глицериды высших непредельных кислот.

Химические свойства

Жиры (глицериды) обладают всеми свойствами сложных эфиров. Жиры, включающие остатки непредельных кислот, проявляют свойства алкенов, они вступают в реакции присоединения, окисления и полимеризации.

При кислотном гидролизе и под действием перегретого пара обычно получают карбоновые кислоты и глицерин:

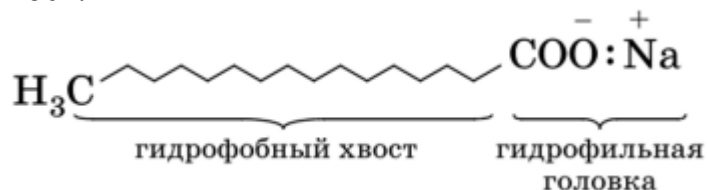


При щелочном гидролизе жиров получают глицерин и щелочные соли карбоновых кислот:



Щелочные соли высших жирных кислот обладают моющим действием, поэтому их называют мылами, а сам щелочной гидролиз — процессом омыления жиров. Обычные мыла состоят главным образом из смеси солей стеариновой, пальмитиновой и олеиновой кислот, причём натриевые соли образуют твёрдые мыла, а калиевые — жидкие. Исходным сырьём для получения мыла служат растительные масла и животные жиры. А также едкий натр или кальцинированная сода.

Очищающие (моющие) свойства мыла связаны с определёнными особенностями строения молекул щелочных солей высших карбоновых кислот. Каждая такая молекула имеет два фрагмента: небольшую полярную (гидрофильную) головку и крупный неполярный (гидрофобный) углеродный хвост:



Поэтому мыла обладают сродством как к жировым загрязнениям на поверхности кожи или ткани (за счёт гидрофобного хвоста), так и к воде (за счёт гидрофильной головки).

В процессе стирки молекулы мыла гидрофильными концами проникают в частицы жирового загрязнения на

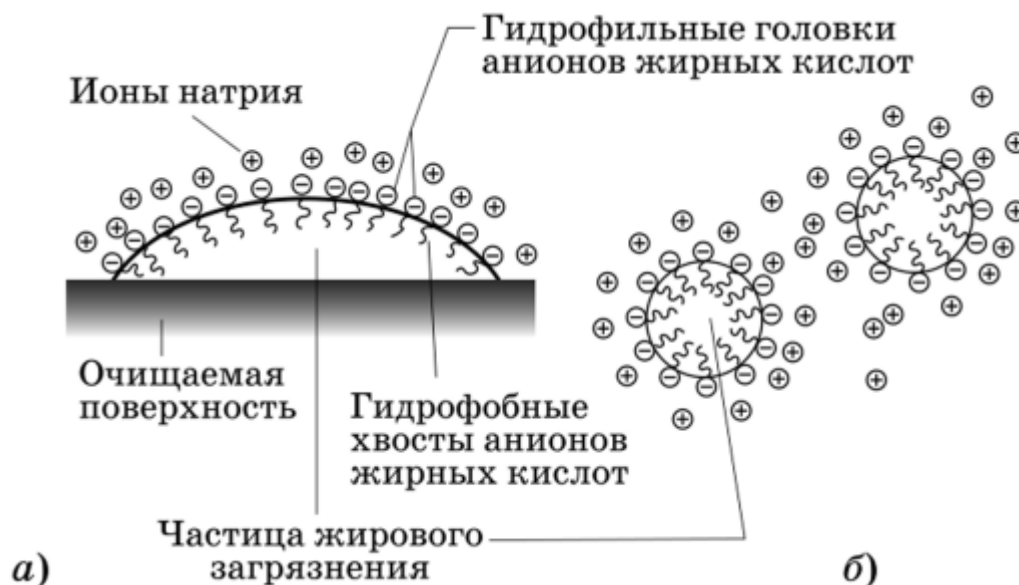
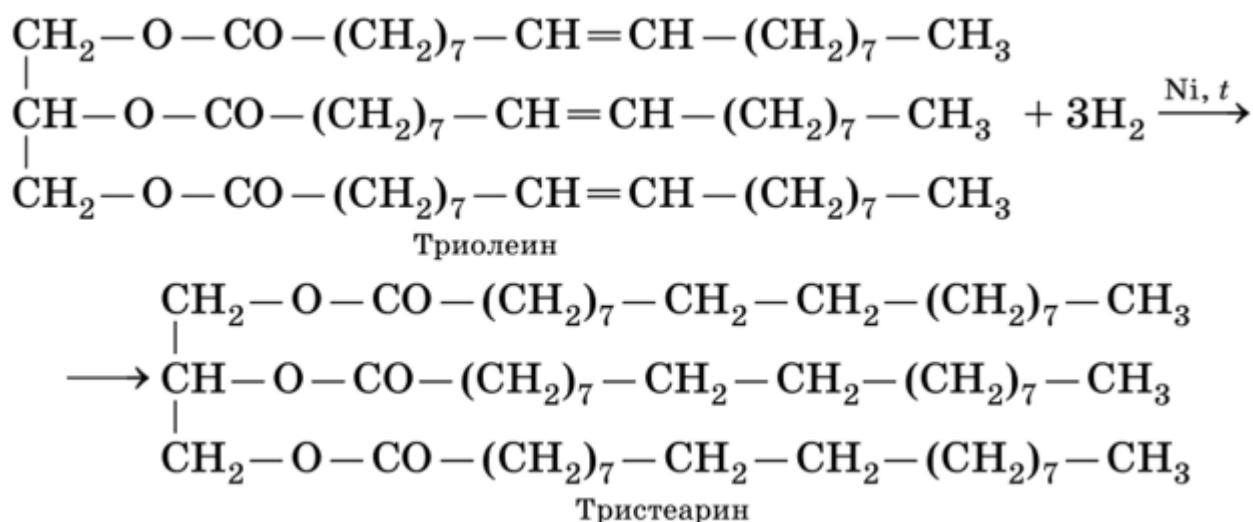


Рис. . Схема разрушения жира молекулами мыла (а) и мицеллы (б)

поверхности ткани, в то время как гидрофильные головки остаются в водной фазе (рис. 39, а), что приводит к изменению этих частиц и превращению их в более мелкие мицеллы (рис. 39, б), растворимые в воде. Мицеллы не могут сливаться друг с другом, так как благодаря гидрофильным головкам, обращённым к воде, имеют одноименные заряды. Удаление мицелл с загрязненной поверхности достигается её промыванием водой.

Гидрирование (восстановление) жиров

Присоединение водорода по двойным связям остатков ненасыщенных карбоновых кислот в молекуле жира лежит в основе процесса отверждения жиров — превращение жидких растительных масел в твёрдый жир. Реакция протекает при нагревании под давлением в присутствии катализатора — мелко раздробленного никеля.



Продукт восстановления — твёрдый жир (искусственное сало), называемый саломасом (идёт на производство мыла, высших жирных кислот и глицерина). Маргарин — пищевой жир, состоящий из смеси гидрированных масел (хлопкового, подсолнечного и др.).

Окисление жиров

При длительном хранении на свету под действием кислорода воздуха протекают процессы расщепления жиров с образованием смеси карбоновых кислот, альдегидов и кетонов, обладающих неприятным (прогорклым) запахом и вкусом. Фотохимическое окисление жиров называется прогорканием. Особенно сильно этому процессу подвержены жиры, содержащие остатки непредельных жирных кислот.

Полимеризация жиров

Растительные масла (льняное, конопляное, тунговое), содержащие полиненасыщенные жирные кислоты, при взаимодействии с кислородом воздуха способны образовывать твёрдые, прочные плёнки — «сшитые полимеры». Такие масла называют высыхающими. Они служат основой для приготовления натуральной олифы и красок.

Жиры играют важную роль в жизни человека и животных, так как являются одним из основных источников энергии, затрачиваемой в процессе жизнедеятельности.

Жиры применяются в пищевой, фармацевтической и косметической промышленности.

Определение

Мыла — жидкие или твёрдые продукты, содержащие поверхностно-активные вещества, в соединении с водой используемое для очищения и ухода за кожей (туалетное мыло, шампуни, гели), либо как средство бытовой химии — моющего средства (мыло хозяйственное).



Химический состав мыла

С точки зрения химического состава:

твердые мыла — смесь растворимых *натриевых солей* высших жирных (предельных и непредельных) кислот;

жидкие мыла — смесь растворимых *калиевых или аммонийных солей* тех же кислот

Один из вариантов химического состава твёрдого мыла — $C_{17}H_{35}COONa$, жидкого — $CC_{17}H_{33}COOK$. К жирным кислотам, из которых изготавливают мыло, относятся:

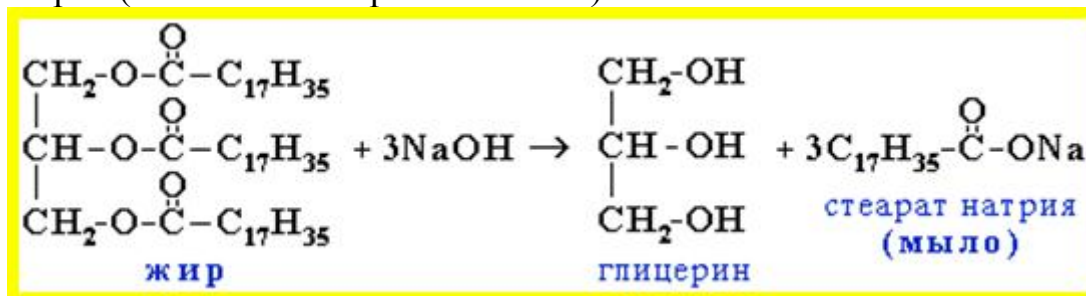
- *стеариновая* (октадекановая кислота) — $C_{17}H_{35}COOH$, твердая, одноосновная предельная карбоновая кислота, одна из наиболее распространённых в природе жирных кислот, входящая в виде глицеридов в состав *липидов*, прежде всего триглицеридов жиров животного происхождения (в бараньем жире до ~30 %, в растительных (пальмовое масло) — до 10 %).
- *пальмитиновая* (гексадекановая кислота) — $C_{15}H_{31}COOH$, наиболее распространённая в природе твердая одноосновная насыщенная карбоновая кислота (жирная кислота), входит в состав глицеридов большинства животных жиров и растительных масел (сливочное масло содержит 25 %, свиное сало — 30 %), многих растительных жиров ((пальмовое, тыквенное, хлопковое масла, масло бразильского ореха, какао и др.);
- *миристиновая* (тетрадекановая кислота) — $C_{13}H_{27}COOH$ — одноосновная предельная карбоновая кислота, в природе находится в виде триглицерида в миндальном, пальмовом, кокосовом, хлопковом и других растительных маслах
- *лауриновая* (додекановая кислота) — $C_{11}H_{23}COOH$ — одноосновная предельная карбоновая кислота, также как и миристиновая кислота, содержится во многих растительных маслах южных культур: пальмовом, кокосовом, масле сливовых косточек, масле пальмы тукума и др.
- *олеиновая* (цис-9-октадеценовая кислота) — $CH_3(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7COOH$ или $CH_3(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7COOH$ — жидкая одноосновная мононенасыщенная жирная кислота, относится к группе омега-9 ненасыщенных жирных кислот, содержится в больших количествах в животных жирах,

особенно в рыбьем жире, а также во многих растительных маслах - оливковом, подсолнечном, арахисовом, миндальном и др.

Дополнительно в составе мыла могут быть и другие вещества, обладающие моющим действием, а также ароматизаторы и красители. Часто для улучшения потребительских свойств к мылу добавляют глицерин, тальк, антисептики.

Способы получения мыла

В основе всех способов получения мыла лежит реакция щелочного гидролиза жиров (животных или растительных):



Приготовление твердого мыла

Чтобы приготовить твердое мыло, нужно взять около 30 г свиного сала и около 70 г говяжьего жира. Всё это растопить, и когда жир расплавится, добавить 25 г твердой щелочи NaOH и 40 мл воды. Перед добавлением щёлочь следует нагреть.

Внимание! Со щёлочью нужно работать аккуратно, чтобы её брызги не попадали на кожу.

Нагревание продолжать в течении получаса на медленном огне, не забывая помешивать (лучше перемешивать стеклянной палочкой). По мере выкипания воды, нужно подливать к смеси предварительно нагретую воду.

Для отделения (высаливания) получившегося мыла из раствора можно использовать раствор пищевой соли (NaCl). Для его приготовления в 100 мл воды нужно растворить 20 г соли NaCl. После добавления соли продолжить нагревание смеси. В результате высаливания на поверхности раствора появляются чешуйки мыла. После остывания нужно собрать ложкой с поверхности раствора появившиеся чешуйки и отжать их с помощью ткани или марли. Для исключения попадания остатков щёлочи на руки, эту операцию лучше проводить в резиновых перчатках.

Полученную массу нужно обмыть малым количеством холодной воды и, для получения приятного аромата, можно добавить спиртовой раствор душистого вещества (например, духи). Можно также добавить красящие и антисептические вещества. Затем всю массу размять, и при небольшом разогреве сформировать нужную форму.

При получении туалетного мыла в промышленных масштабах, в основном, применяются не животные, а растительные жиры. Сколько разных жиров существует, столько различных сортов мыла можно получить. Например, из растительных масел преимущественно получаются жидкие мыла (за

исключением оливкового), но в отличие от твёрдого мыла, жидкое мыло не отделяется «высаливанием».

Приготовление жидкого мыла

Приготовление жидкого мыла, также как и приготовление твёрдого мыла, производится путём щелочного гидролиза, но, в отличие от предыдущей методики, нужно использовать раствор едкого кали (KOH). Вместо животного жира можно взять растительное масло с добавлением 30 г. калиевой щёлочи (KOH) и 40 мл воды.

Внимание! Также, как и при приготовлении твёрдого мыла, щёлочь – едкое вещество, лучше работать в перчатках.

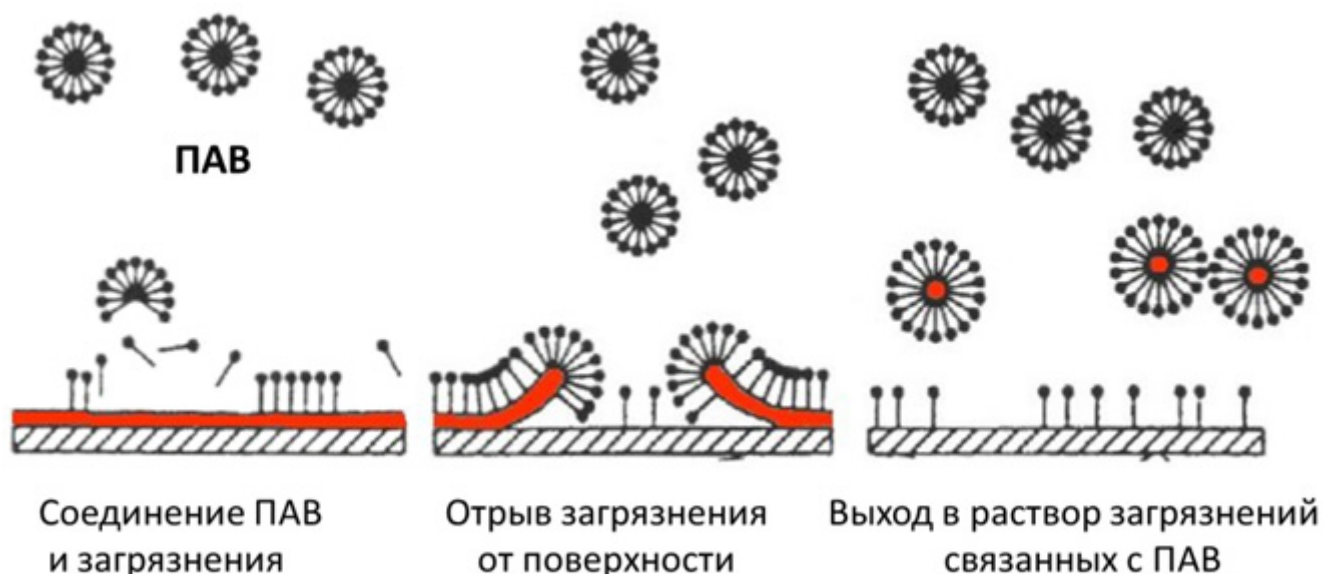
Все операции проводятся аналогично первому методу. Однако, вместо высаливания нужно дать раствору остыть, постоянно помешивая. В этом случае получается смесь, состоящая из мыла и воды, а также небольшого количества непрореагировавших веществ, называемых «клеевым мылом». Разделять смесь необязательно, потому что она обладает моющими свойствами.

ПОВЕРХНОСТНО АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА (ПАВ)

Определение

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

Основной количественной характеристикой ПАВ является поверхностная активность — способность вещества снижать поверхностное натяжение на границе раздела фаз.



ПАВ — органические соединения, имеющие в своём составе **полярную** часть, то есть **гидрофильный компонент** (функциональные группы кислот и их соли -ОН, -COO(H)Na, -

$\text{OSO}_2\text{O}(\text{H})\text{Na}$, $-\text{SO}_3(\text{H})\text{Na}$) и **неполярную** (углеводородную) часть, то есть **гидрофобный компонент**.

Как уже говорилось, мыла являются поверхностно-активными веществами. Помимо различных видов мыла, к ПАВ также относятся различные синтетические моющие средства (СМС), а также спирты, карбоновые кислоты, амины и т. п.

На основании химической природы молекул, ПАВ подразделяются на четыре основных класса: *анионактивные*, *катионактивные*, *неионогенные* и *амфотерные*.



1. **Анионактивные ПАВ** содержат в молекуле одну или несколько полярных групп и диссоциируют в водном растворе с образованием цепочек анионов, определяющих их поверхностную активность. Гидрофобная часть молекулы обычно представлена предельными или непредельными алифатическими цепями или алкилароматическими радикалами. Всего выделяют шесть групп анионактивных ПАВ. Наиболее распространенными анионактивными ПАВ являются алкилсульфаты и алкиларилсульфонаты. Эти вещества малотоксичны, не раздражают кожу человека и удовлетворительно подвергаются биологическому распаду в водоемах, за исключением алкиларилсульфонатов с разветвленной алкильной цепью. Анионактивные ПАВ используют для производства стиральных порошков и чистящих средств.

2. **Катионактивные ПАВ** диссоциируют в водном растворе с образованием поверхностно-активного катиона с длинной гидрофобной цепью и аниона, как правило галогенида, иногда аниона серной или фосфорной кислоты. Преобладающими среди катионактивных ПАВ являются азотсодержащие соединения. Катионактивные ПАВ меньше снижают поверхностное натяжение, чем анионактивные, но они могут взаимодействовать химически с поверхностью адсорбента, например с клеточными белками бактерий, обуславливая бактерицидное действие. Катионактивные ПАВ меньше снижают поверхностное натяжение, чем анионактивные, но они могут использоваться для придания мягкости тканям. Катионактивные ПАВ также входят в состав стиральных порошков и чистящих средств, но кроме того на их основе готовят шампуни, гели для душа и ополаскиватели для белья.

3. **Неионогенные ПАВ** не диссоциируют в воде на ионы. Их растворимость обусловлена наличием в молекулах гидрофильных эфирных и

гидроксильных групп, чаще всего полиэтиленгликолевой цепи. Характерная особенность неионогенных ПАВ - жидкое состояние и малое пенообразование в водных растворах. Такие ПАВ хорошо очищают полиэфирные и полиамидные волокна.

4. Амфотерные (амфолитные) ПАВ содержат в молекуле гидрофильный радикал и гидрофобную часть, способную быть акцептором или донором протона в зависимости от pH раствора. Обычно эти ПАВ включают одну или несколько основных и кислотных групп. В зависимости от величины pH они проявляют свойства катионактивных или анионактивных ПАВ. Из группы амфотерных ПАВ наиболее часто используют производные бетаина (например, кокаминопропил бетаин). В сочетании с анионными ПАВ они улучшают пенообразующую способность и повышают безвредность моющих средств. Эти производные получают из природного сырья, поэтому они являются достаточно дорогостоящими компонентами. Амфотерные и неионогенные ПАВ используются при производстве моющих средств с деликатным действием - шампуней, гелей, средств для умывания.

ВЛИЯНИЕ ПАВ НА ЧЕЛОВЕКА И КОМПОНЕНТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Водные растворы ПАВ в большей или меньшей концентрации поступают с промышленными и бытовыми стоками в водоемы. Очистке сточных вод от ПАВ уделяется большое внимание, так как из-за низкой скорости разложения негативное воздействие на растительные и животные организмы трудно предсказуемы. Сточные воды, содержащие продукты гидролиза полифосфатных ПАВ, могут вызвать интенсивный рост растений, что приводит к загрязнению ранее чистых водоемов: по мере отмирания растений начинается их гниение, а в воде снижается содержание растворенного кислорода, что в свою очередь ухудшает условия существования других живых форм в водоеме.

Как любая среда биосферы, водоём, имеет свои защитные силы и обладает способностью к самоочищению. Самоочищение происходит за счет разбавления, оседания частиц на дно и формирования отложений, разложения органических веществ до аммиака и его солей за счет действия микроорганизмов. Большая трудность самовосстановления водоемов после воздействия ПАВ состоит в том, что ПАВ чаще всего присутствуют в виде смеси отдельных гомологов и изомеров, каждый из которых проявляет индивидуальные свойства при взаимодействии с водой и донными отложениями, различен и механизм их биохимического разложения. Исследования свойств смесей ПАВ показали, что в концентрациях, близких к пороговым, эти вещества обладают эффектом суммирования их вредных воздействий.

ПАВ делятся на те, которые быстро разрушаются в окружающей среде и те, которые не разрушаются и могут накапливаться в организмах в недопустимых концентрациях. Один из основных негативных эффектов ПАВ в окружающей среде — понижение поверхностного натяжения. В водоемах

изменение поверхностного натяжения приводит к снижению концентрации кислорода в массе воды, что вызывает рост биомассы сине-зеленых и бурых водорослей и гибель рыб и других водных организмов.

Только немногие ПАВ считаются безопасными (алкилполиглюкозиды), так как продуктами их распада являются углеводы. Однако при адсорбировании ПАВ на поверхности частичек (ила, песка) скорость их разрушения многократно снижается. Поэтому в нормальных условиях они могут высвободить (десорбировать) ионы тяжелых металлов, удерживаемые этими частичками, и тем самым повышать риск попадания данных веществ в организм человека.

В организм человека ПАВ могут попадать разными путями - с пищей, водой, через кожу. Компоненты ПАВ могут вызывать аллергические реакции, вплоть до тяжелых осложнений.



Углеводы представляют собой соединения с общей формулой $C_nH_{2m}O_m$ или $C_n(H_2O)_m$, то есть условно состоящие из углерода и воды — отсюда их название. Содержание углеводов в живых клетках различно. В животных клетках содержание углеводов колеблется от 1 до 5 %. В растениях содержание углеводов заметно выше — до 70 % в некоторых запасующих органах, например в клубнях картофеля. Кроме высокого содержания углеводов для растений характерно и большее их разнообразие.

классификация углеводов

Углеводы делятся на две группы — простые углеводы, или **моносахариды**, и сложные углеводы, которые, в свою очередь, включают в себя **дисахариды, олигосахариды и полисахариды**.

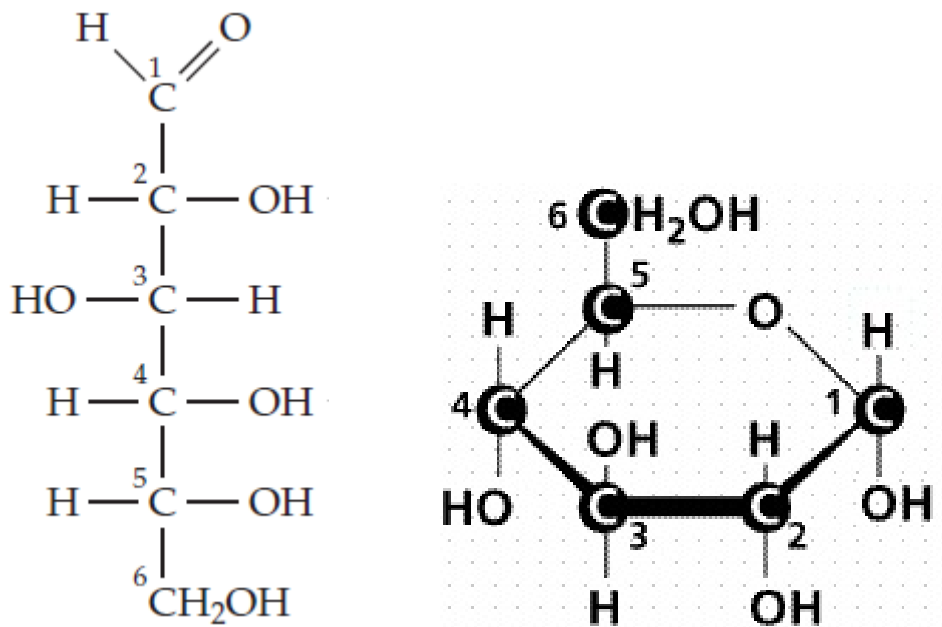
моносахариды



Простые углеводы, как правило, представляют собой многоатомные спирты, содержащие OH-группу у каждого атома углерода, кроме одного, несущего альдегидную или кетогруппу. Это видно на примере глюкозы, которая имеет 6 атомов углерода, при этом первый — в составе альдегидной группы, а остальные несут OH-группы.

Наиболее распространенными моносахаридами являются **глюкоза**, или виноградный сахар, и **фруктоза**, или фруктовый сахар. Они являются изомерами и имеют одну и ту же общую формулу $C_6H_{12}O_6$.

Пентозы и гексозы способны замыкаться в 5- или 6-членные кольца, переходя в циклическую форму.

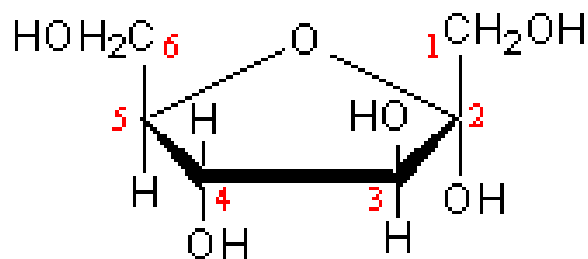
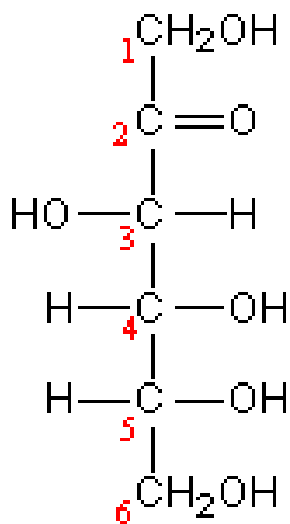
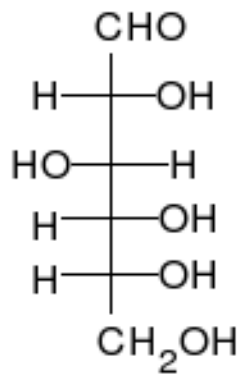
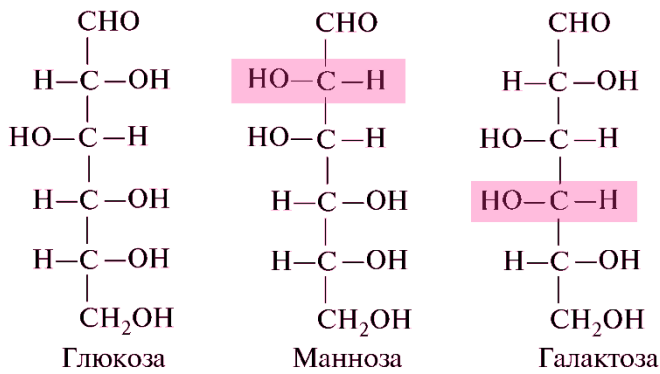


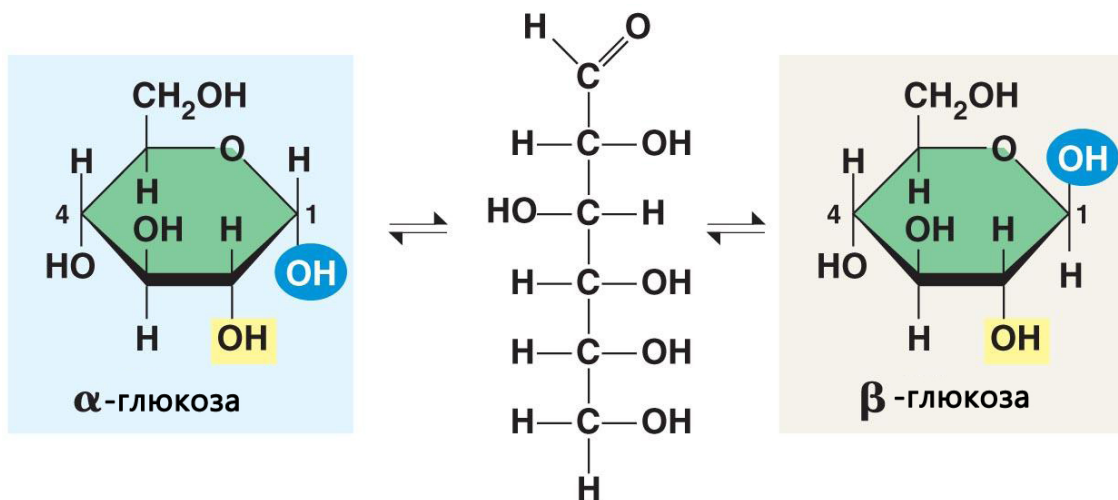
Линейная и циклическая формы глюкозы

Длина углеродной цепи в моносахаридах, встречающихся в живых организмах, колеблется от 3 до 8 атомов, хотя большинство из них содержит 3, 5 или 6 атомов углерода. В зависимости от количества атомов углерода моносахариды разделяют на триозы, тетрозы, пентозы, гексозы, гептозы, октозы. Моносахариды хорошо растворимы в воде, образуют кристаллы и имеют сладкий вкус.

Большое биологическое значение имеют пентозы **рибоза** и **дезоксирибоза**, которые входят в состав РНК и ДНК соответственно.

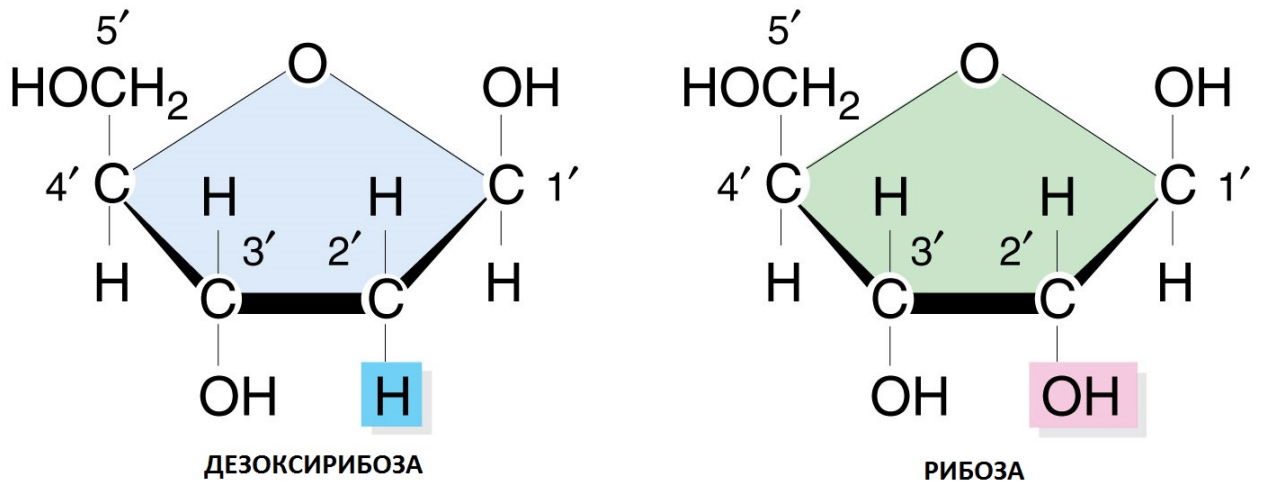
Структура глюкозы и других гексоз
C₆H₁₂O₆





$\alpha\beta$

Структура дезоксирибозы и рибозы



дисахариды

Молекулы моносахаридов могут образовывать связи между собой с потерей молекулы воды. В результате образуются олиго- и полисахариды. К олигосахаридам относят растворимые в воде полимеры моносахаридов.

Дисахариды широко распространены в живой природе.

1. **Сахароза** (свекловичный, тростниковый сахар), представляющая собой соединение глюкозы и фруктозы, играет важную роль в растениях, где она служит транспортируемой формой углеводов во флоэме. Кроме того, она часто накапливается в качестве запасного вещества. Особенно много ее в сахарном тростнике и свекле, откуда ее получают для использования в пищу.
2. Другой важный дисахарид — **лактоза** (или молочный сахар) содержащаяся в молоке млекопитающих. Она состоит из остатков глюкозы и галактозы.
3. **Мальтоза**, образованная двумя остатками глюкозы, образуется при расщеплении крахмала и гликогена в пищеварительном тракте животных или при проращении семян растений.

В природе встречается много других дисахаридов, кроме того, известны олигосахариды, содержащие 3 и 4 остатка моносахаридов.

Структура дисахаридов

полисахариды

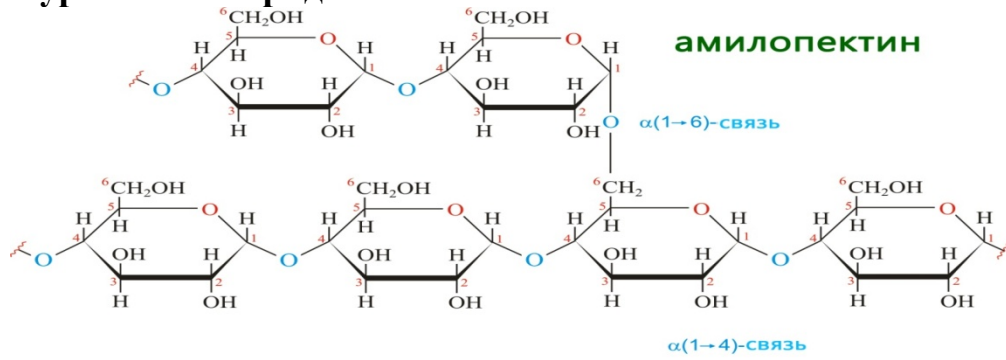
Полисахариды нерастворимы в воде и не имеют сладкого вкуса. Так как к одному остатку моносахарида может быть присоединено несколько других остатков, полисахариды могут иметь разветвленную структуру. В живых организмах наиболее широко распространены полимеры глюкозы — крахмал, гликоген и целлюлоза.

Одними из важнейших полисахаридов являются полимеры из остатков глюкозы — крахмал, гликоген и целлюлоза.

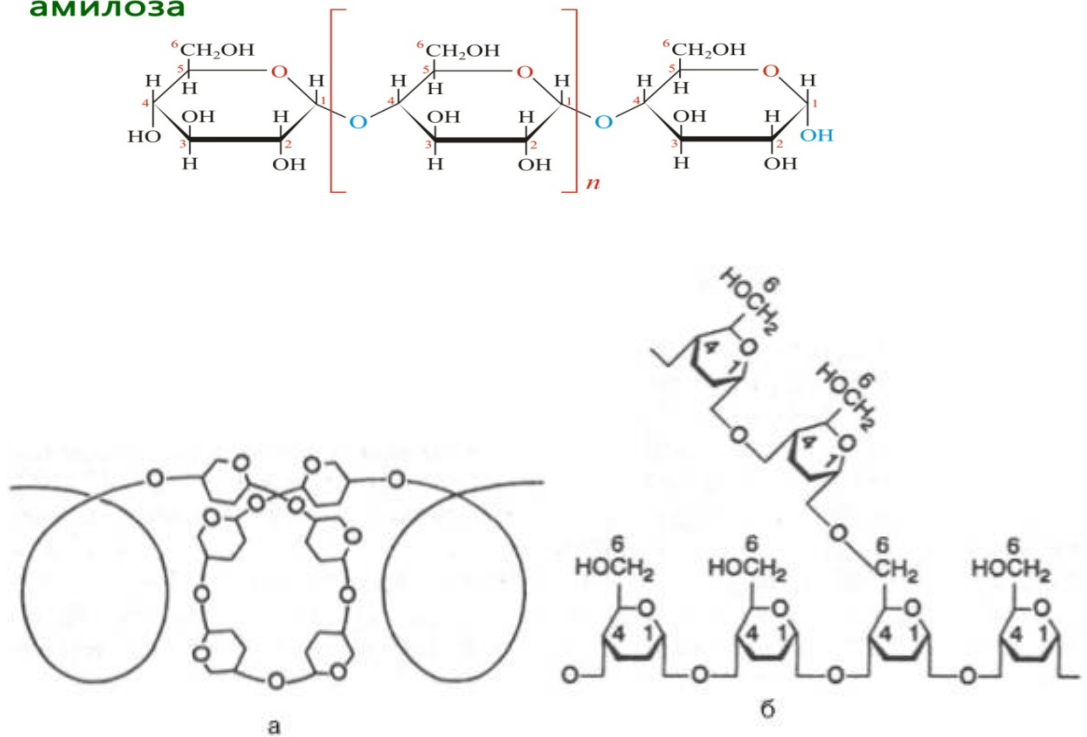
1. **Крахмал** состоит только из остатков глюкозы. В состав крахмала входят два компонента — линейный компонент, называемый *амилозой*, и разветвленный — *амилопектин*. Амилоза имеет спиральную пространственную структуру. Внутри спирали способны встраиваться молекулы йода, поэтому качественная реакция на крахмал — образование синего йодкрахмального комплекса. Молекулы амилозы и амилопектина содержат несколько тысяч остатков глюкозы. Крахмал служит основным запасным веществом у растений.
2. У животных и грибов резервную (запасающую) функцию выполняет **гликоген** — полисахарид, похожий на амилопектин, но отличающийся большей разветвленностью. Крахмал и гликоген накапливаются в клетках в виде гранул.
3. **Целлюлоза** представляет собой линейный неветвящийся полимер, содержащий примерно 10 000 остатков глюкозы. Молекулы целлюлозы располагаются параллельно друг другу и образуют между собой множество водородных связей. Таким образом формируются прочные пучки молекул — мицеллы, которые объединяются в волокна (микрофибриллы). Такое строение придает целлюлозе высокую механическую прочность. Целлюлоза встречается в основном у растений, где составляет основу клеточных стенок. Помимо растений целлюлоза обнаружена у оомицетов (группа, которую обычно относили к грибам) и у асцидий. *Целлюлоза — самое распространенное на земле органическое вещество.*
4. Близок по строению к целлюлозе **хитин**. В нем мономерной единицей является *N-ацетилглюкозамин* — азотсодержащий моносахарид, производное глюкозы. Хитин служит основой клеточных стенок грибов и образует наружный скелет у членистоногих.
5. Клеточную стенку бактерий образует соединение **муреин** (от лат. *murum* — стена). Оно состоит из полисахаридных цепочек, сшитых между собой пептидными мостиками. Поэтому его еще называют *пептидогликаном* (гликаны — другое название сложных углеводов). Полисахаридные цепочки муреина образованы двумя чередующимися остатками азотсодержащих моносахаридов.

Пептидные мостики муреина содержат D-изомеры аминокислот, что является редкостью в живом мире.

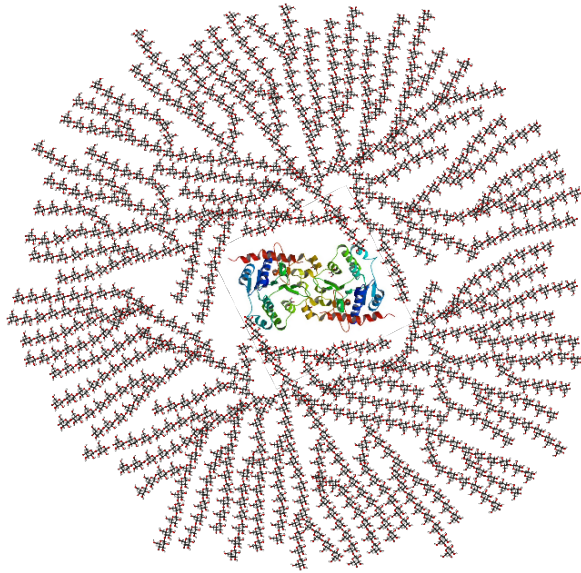
Структура полисахаридов



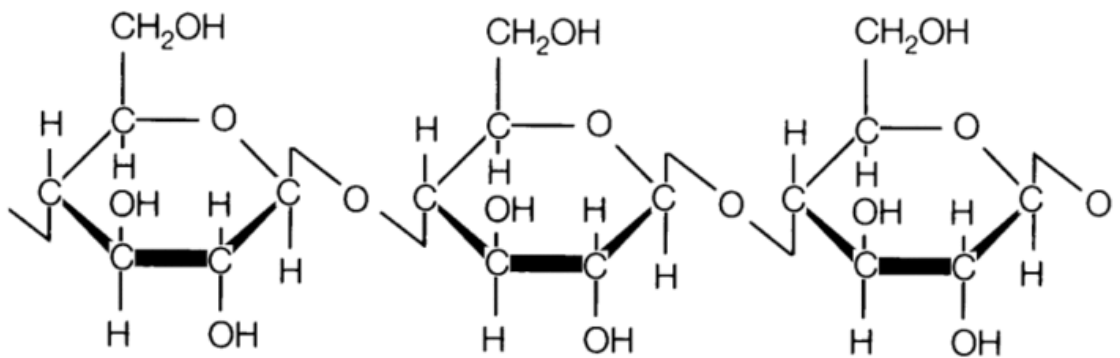
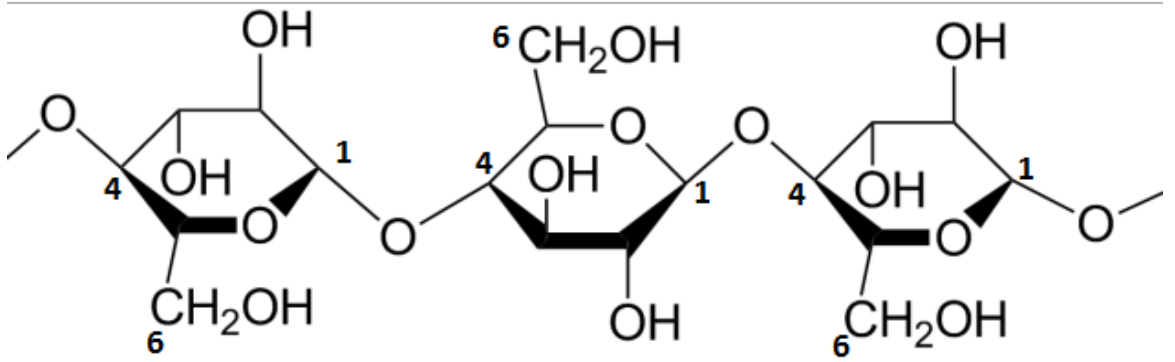
амилоза



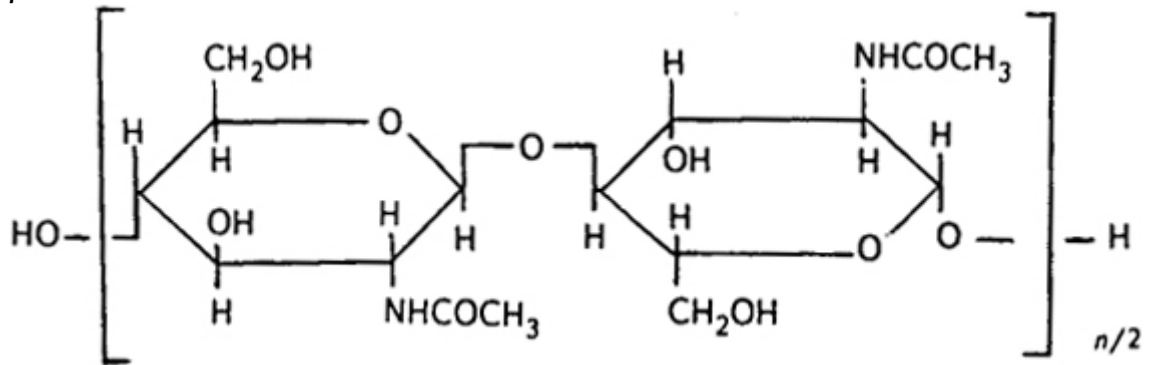
1.



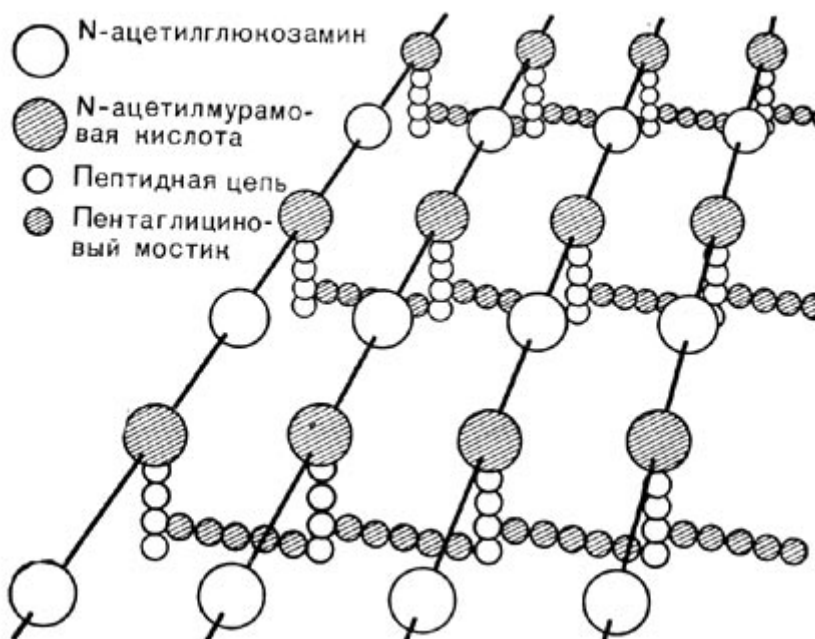
2.
ββ



3. β



4.



функции углеводов

Функции углеводов в живых организмах многообразны.

1. Углеводы являются первичными продуктами фотосинтеза, на основе их углеродного скелета образуются практически все другие вещества в клетках автотрофов. Гетеротрофы потребляют эти вещества в качестве пищи.
2. *Энергетическая функция:* углеводы являются наиболее удобным источником энергии. Основные пути получения энергии у всех живых организмов рассчитаны на использование глюкозы и фруктозы.
3. *Структурная функция:* полисахариды, например целлюлоза и хитин, входят в состав клеточных стенок, хитинового панциря членистоногих. Также полисахариды являются неотъемлемыми компонентами соединительной ткани животных (хрящи, сухожилия и др.).
4. *Запасяющая (резервная) функция.* Важнейшие резервные углеводы — крахмал (у растений) и гликоген (у животных и грибов).

5. *Транспортная функция*: в форме углеводов осуществляется основной транспорт веществ в многоклеточных организмах, например в крови животных (глюкоза) или в флоэме высших растений (сахароза).
6. Остатки олигосахаридов, находящиеся на поверхности клеток в составе гликопротеинов и гликолипидов, играют важную роль в *межклеточном взаимодействии* и *адгезии* — *организации клеток в ткани*.

Литература: [[1](#), [2](#), [3](#), [4](#), [5](#), [6](#)]

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ ЗНАНИЙ

1. Какие соединения называются жирами?
2. По каким признакам классифицируют жиры?
3. Какие кислоты входят в состав жиров?
4. Чем отличаются насыщенные карбоновые кислоты от ненасыщенных?
5. В чем состоит моющее действие мыл и СМС?
6. Что такое синтетические моющие средства? В чем подобие и отличие между мылами и СМС?
7. Как получают мыла?
8. По каким признакам классифицируют жиры и мыла?
9. Какие соединения называются мылами?
10. Какие химические свойства имеют жиры?
11. Какие химические свойства имеют эстеры?
12. Какие соединения называют жирами?
13. Каковы физические свойства имеют жиры?
14. Влияет ли образование водородных связей на физические свойства жиров?
15. Что вам известно про искусственные волокна, их структуру и применение?
16. Как горючесть целлюлозы связана с ее использованием?
17. Где в природе встречается сахароза?
18. Какие исследовательские данные доказывают строение молекулы сахарозы?
19. Какие химические свойства имеет сахароза?
20. Назовите особенные свойства глюкозы (брожение).
21. По каким признакам классифицируют углеводы? Как совершается взаимопреобразование альдегидной и циклической форм пентоз?
22. Что вы знаете о составе углеводов?

Лекция 9. Тема: АМИНЫ, АМИНОКИСЛОТЫ, БЕЛКИ.

Цель: ознакомить с новым классом органических соединений - аминами; рассмотреть строение, классификацию, изомерию и номенклатуру аминов; изучить физические свойства и реакции получения аминов;

рассмотреть основные химические свойства аминов; ознакомить с применением аминов в быту и промышленности; ознакомить с новым классом органических гетерофункциональных соединений - аминокислотами; рассмотреть их состав, свойства, получение и применение; рассмотреть реакции поликонденсации; ввести понятия пептидов, полипептидов и пептидной связи; ознакомить с природными полимерами - белками; изучить их строение, классификацию и свойства; рассмотреть биологическую роль и применение белков

Количество часов: 1 час.

План

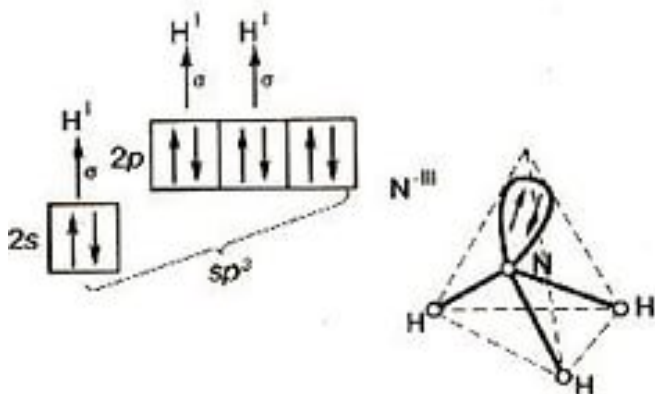
1. Классификация и изомерия аминов. Химические свойства аминов.
2. Аминокислоты.
3. Белки

Ключевые понятия и термины: аминогруппа, карбоксильная группа, аминокислоты, амфотерные органические соединения, пептидная связь, пептид, высокомолекулярные органические соединения, первичная, вторичная, третичная и четвертичная структура белков, водородные, дисульфидные и ионные связи, денатурация, гидролиз, реакции поликонденсации, белковый обмен, белки, аминокислоты, обмен веществ.

Амины – класс органических соединений, производные аммиака (NH_3) и гидрата аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, у которых один или несколько атомов водорода замещены на углеводородный радикал. Общая формула гомологического ряда $\text{C}_n\text{H}_{2n+3}\text{N}$

СТРОЕНИЕ И КЛАССИФИКАЦИЯ АМИНОВ

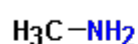
Поскольку амины являются продуктами замещения водорода в аммиаке, то все они являются донорами электронной пары, принадлежащей атому азота, то есть проявляют свойства оснований (по Льюису).



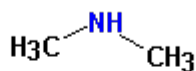
Амины классифицируют:

1. По степени замещенности атомов водорода в молекуле аммиака на
 - первичные амины (NH_2R);

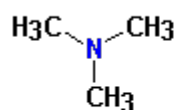
- **вторичные** (NHR1R2)
- **третичные** (NR1R2R3)
- **четвертичные соли аминов**



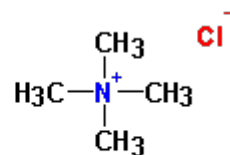
метиламин
(первичный)



диметиламин
(вторичный)



триметиламин
(третичный)

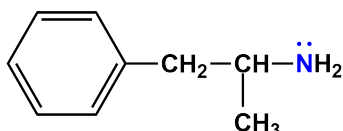


тетраметиламмония
хлорид (соль)

Радикалы, входящие в молекулу амина могут быть одинаковыми или разными.

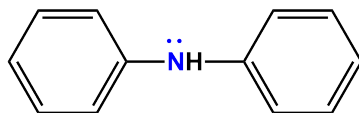
2. По **типу радикала** выделяют амины **алифатического** и **ароматического** ряда. Типичным представителем ряда ароматических аминов является анилин $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}_2$

АЛИФАТИЧЕСКИЙ
АМИН



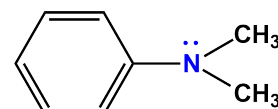
1-фенилпропанамин-2
(первичный амин)

АРОМАТИЧЕСКИЙ
АМИН



дифениламин
(вторичный амин)

СМЕШАННЫЙ ЖИРНО-
АРОМАТИЧЕСКИЙ АМИН



N,N-диметиланилин
(третичный амин)

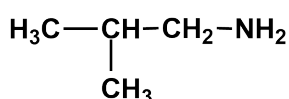
Изомерия алифатических аминов

Для алифатических аминов характерна следующая **изомерия**:

- **углеродного скелета** (степени разветвленности углеводородного радикала) начиная с $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$

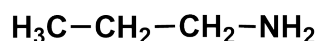


бутиламин

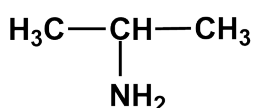


изобутиламин

- **положение аминогруппы**, начиная с $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$

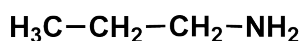


пропиламин

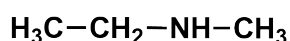


изопропиламин

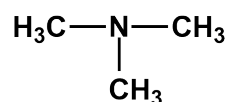
- **изомерия аминогруппы (межклассовая изомерия)**, связанная с изменением степени замещенности атомов водорода при азоте. Поэтому первичные, вторичные и третичные амины изомерны друг другу:



первичный амин
(пропиламин)

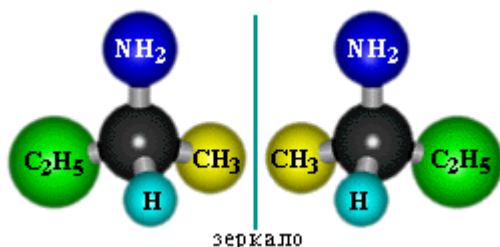


вторичный амин
(метилэтиламин)



третичный амин
(триэтиламин)

- пространственная изомерия (оптическая, начиная с бутиламина)



НОМЕНКЛАТУРА АМИНОВ

1. По систематической номенклатуре амины называют путем добавления суффикса "амин" к названию углеводорода.
2. По рациональной номенклатуре их рассматривают как алкил- или ариламины.



Метанамин
(метиламин)



Этанамин
(этиламин)

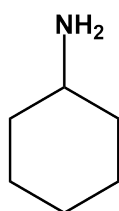


N-метилэтанамин
(метилэтиламин)

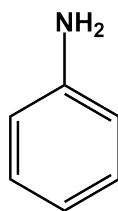


N-этилэтанамин
(диэтиламин)

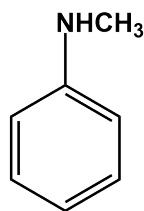
У ароматических аминов в основе названия также лежит слово амин, кроме того такие соединения имеют тривиальные названия:



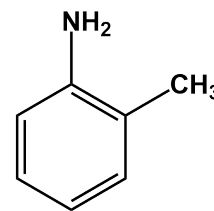
Циклогексанамин
(циклогексиламин)



Бензоламин
(анилин)



N-метилбензоламин
(N-метиланилин)



2-Метилбензоламин
(о-толуидин)

3. Первичные амины часто называют как производные углеводородов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены на аминогруппы $-\text{NH}_2$. Аминогруппа при этом рассматривается как заместитель, а ее местоположение указывается цифрой в начале названия. Например: $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ 1,4-диаминобутан

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Первые представители ряда аминов - метиламин, диметиламин и триметиламин – газы. Остальные низшие амины – жидкости. Обладают резким характерным удушливым запахом. Канцерогены. Высшие амины – твердые вещества, без запаха. Первые представители аминов хорошо растворимы в воде. Высшие амины в воде не растворяются. Это связано с тем, что связь $\text{N}-\text{H}$ более полярна, чем связь $\text{C}-\text{H}$, но менее полярна, чем связь $\text{C}-\text{O}$, поэтому водородные связи между молекулами аминов выражены слабее, чем, например, в молекулах спиртов.

Основные представители ряда аминов

Алкиламины

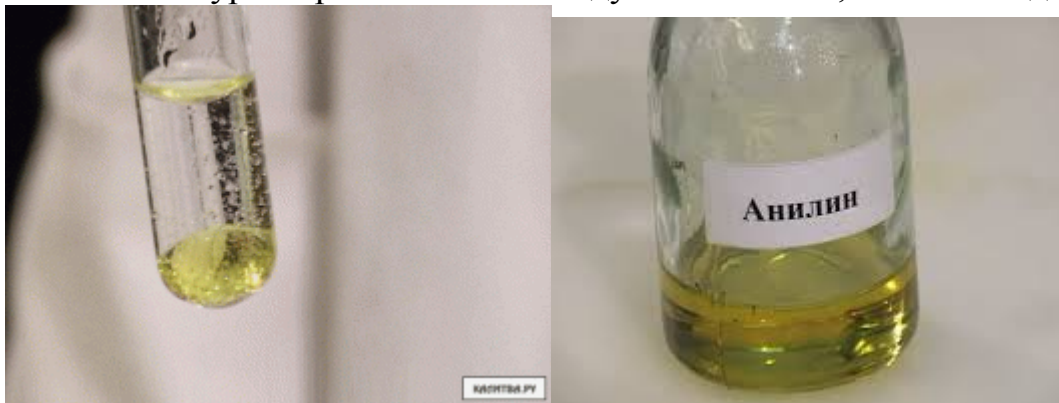
Метиламин $\text{CH}_3\text{-NH}_2$ - при нормальных условиях бесцветный газ с запахом аммиака. Как правило используется в виде растворов: 40 % масс в воде, в метаноле, этаноле или ТГФ (тетрагидрофуране). Метиламин применяется для синтеза пестицидов, лекарств, красителей. Наиболее важными из продуктов являются N-Метил-2-пирролидон (NMP), метилформамид, кофеин, эфедрин и N,N'-диметилмочевина.

По своим химическим свойствам метиламин является *типичным первичным амином*, то есть подобно аммиаку, образует четвертичные соли с кислотами и реагирует с водой, образуя донорно-акцепторную связь, при взаимодействии со сложными эфирами или ацилхлоридами дает амиды (подробнее см. тему: "Производные карбоновых кислот. Амиды. Ангидриды. Хлорангидриды")

Триметиламин $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, подобно другим низкомолекулярным аминам, является газом с аммиачным, или "рыбным" запахом, образуется в природе при разложении рыбы. В промышленности триметиламин получают взаимодействием метилового спирта или диметилового эфира с аммиаком; используют для производства бактерицидов, флотореагентов, кормовых добавок.

Ароматические амины

Анилин $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$ - бесцветная маслянистая жидкость, которая быстро становится бурой при контакте с воздухом и светом, тяжелее воды.



Токсическое действие анилина

Анилин ядовит, действует на центральную нервную систему, вызывает в крови образование метгемоглобина и дегенеративные изменения эритроцитов, гемолиз, следствием чего является кислородное голодание организма.

Анилин проникает в организм через органы дыхания в виде паров, а также при всасывании через кожу и слизистые оболочки, которое особенно усиливается при повышении температуры воздуха и приёме алкоголя. Возможны острые и хронические (анилизм) отравления анилином. При лёгком отравлении анилином наблюдаются слабость, головокружение, головная боль, синюшность губ, ушных раковин, ногтей. При отравлениях средней тяжести присоединяется тошнота, иногда рвота, появляется

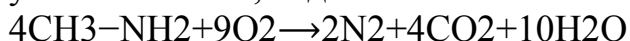
шатающаяся походка; пульс учащён. Тяжёлые случаи отравления встречаются крайне редко. При хронических отравлениях — токсический гепатит, нервно-психические нарушения, расстройство сна, снижение памяти и т. д.

Химические свойства аминов

Сложность статьи улучшить школьные оценки узнать больше, чем в школе победить в олимпиаде

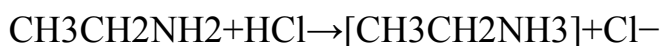
Типичные химические свойства аминов

1. **Горение аминов.** Как и все органические соединения, амины горят. При полном сгорании аминов, как и при горении аммиака, выделяется углекислый газ, вода и азот:



2. Амины являются **органическими основаниями**. Это значит, что они вступают в реакцию с *кислотами* с образованием четвертичных солей. Для них характерно образование донорно-акцепторной связи. Азот предоставляет неподеленную электронную пару, исполняя роль донора (основание Льюиса). В качестве акцептора электронов может выступать, например, протон H^+ , образуя ион $[\text{R}_3\text{NH}]^+$.

Образующаяся ковалентная связь N-H полностью эквивалентна остальным связям N-H в амине.

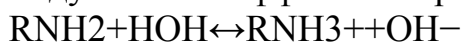


Четвертичные соли аминов хорошо растворимы в воде, но плохо в неполярных растворителях.

Запомнить! Основные свойства у алифатических аминов выражены *сильнее, чем у аммиака*.

Так, растворы гидроксидов четвертичных аммонийных катионов по силе сравнимы с растворами щелочей, в то время, как раствор аммиака проявляет слабые щелочные свойства. Это связано с положительным индуктивным эффектом +I алкильных заместителей.

По мере удлинения цепи радикалов, основные свойства ослабевают, так как индуктивный эффект быстро затухает по цепи одинарных связей:



$$K_b = [\text{RNH}_3^+] \cdot [\text{OH}^-] / [\text{RNH}_2] \quad pK_b = -\lg K_b$$



$$pK_b \quad 4.74 \quad 3.36 \quad 3.25 \quad 3.23$$

Запомнить! Анилин, наоборот, обладает *менее выраженными основными* свойствами, чем аммиак.

Это связано с тем, что, несмотря на достаточно высокую электроотрицательность атома азота, его электронная пара вступает в сопряжение с π -электронной системой бензольного ядра, поэтому суммирующий эффект проявляется в виде "стягивания" к бензольному ядру. За счет этого, частичный отрицательный заряд на амино-группе уменьшается.

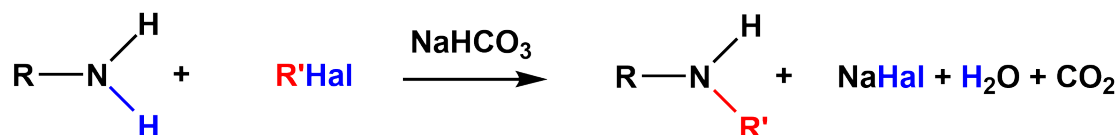
основные свойства ослабевают → основные свойства ослабевают

алифатические амины (с удлинением цепи) — аммиак — ароматические амины
 алифатические амины (с удлинением цепи) — аммиак — ароматические амины

3. Реакции нуклеофильного замещения - алкилирование аминов. В качестве *алкилирующих агентов* используют алкил- и арилгалогениды, непредельные соединения, спирты, эфиры и др. соединения. Чаще всего реакции N-алкилирования можно рассматривать как *нуклеофильное замещение SN2*.

Запомнить! Легче всего в реакцию нуклеофильного замещения с аминами вступают *аллильные, бензильные, метильные и первичные галогениды*.

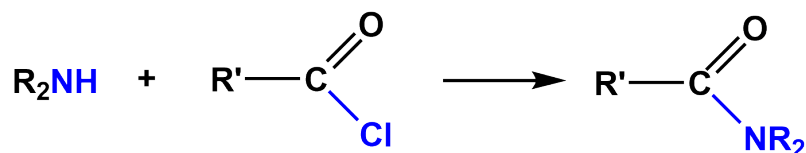
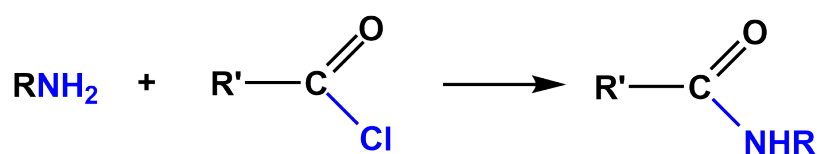
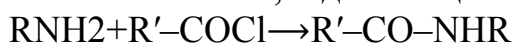
Поскольку побочным продуктом реакции является галогеноводород (который образует аммониевые соли и затрудняет реакцию), то реакцию проводят в присутствии веществ, связывающих кислоту. Ими могут быть карбонаты натрия, калия, кальция или щелочи, например:



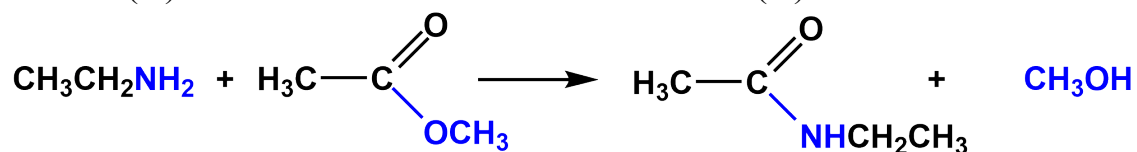
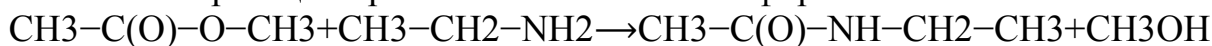
4. Образование амидов кислот.

Амиды - продукты замещения гидроксила карбоксильной группы на остаток амина

При действии на *первичные и вторичные амины производных карбоновых кислот -хлорангидридов, ангидридов, сложных эфиров* получают N-замещенные и N,N-дизамещенные амиды, например:



Аналогично реакция протекает со сложными эфирами:



Белки — это неразветвленные (линейные) гетерополимеры, мономерами (то есть структурными единицами) которых являются **аминокислоты**.

Входящие в состав белков аминокислоты имеют сходное, но не совсем одинаковое строение:

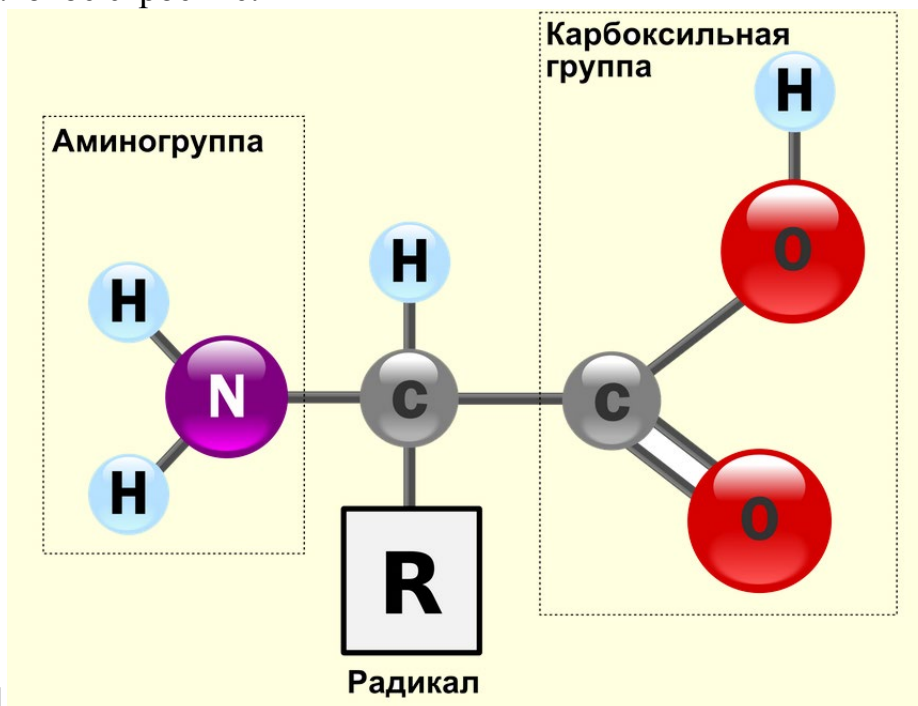


Рис. 1

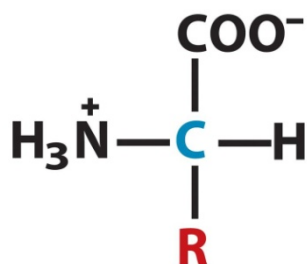
Как видно из формулы, молекула аминокислоты состоит из двух частей. Та часть, которая на рисунке находится на желтом фоне (то есть все, кроме радикала — R), одинакова у всех аминокислот, входящих в состав белков. Эта общая часть содержит **аминогруппу** ($-\text{NH}_2$) и **карбоксильную группу** ($-\text{COOH}$), присоединенные к *одному и тому же* атому углерода. Такие аминокислоты, в которых аминогруппа присоединена к тому же атому углерода (α -атому, согласно номенклатуре карбоновых кислот), что и карбоксильная группа, называются α -аминокислотами.

Та часть молекулы аминокислоты, которая изображена в формуле в виде буквы **R**, называется **боковым радикалом**. Боковой радикал у различных аминокислот имеет разную структуру. В качестве структурных элементов (мономеров) в составе белков обнаруживаются 20 различных аминокислот (см. таблицу), таким образом, в белках встречаются 20 различных по структуре боковых цепей. Как видно из таблицы, самым простым боковым радикалом является атом водорода (аминокислота глицин).

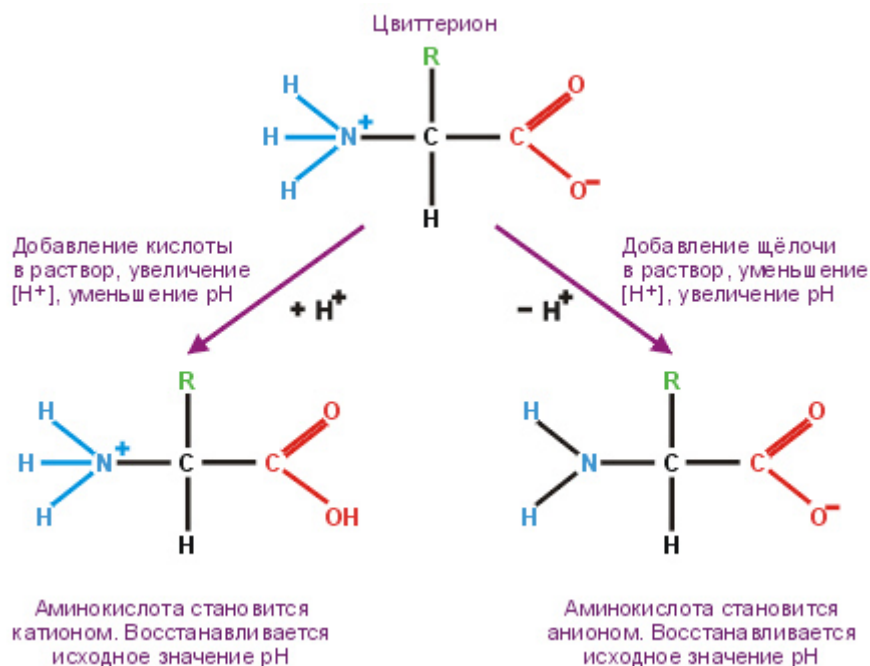
Карбоксильная группа свободной аминокислоты может при нейтральных значениях **pH** диссоциировать, отдавая в раствор протон (H^+) и приобретая отрицательный заряд.

Аминогруппа свободной аминокислоты может присоединять протон и приобретать положительный заряд, подобно тому как аммиак превращается в ион аммония. Поэтому при нейтральных pH аминокислоты находятся в состоянии цвиттер-иона — иона (от нем. zwitter - двойной), одна часть которого имеет положительный, а другая часть — отрицательный заряд.

Цвиттер-ион:



Зависимость заряда аминокислот от среды



Классификация радикалов аминокислот

Радикалы аминокислот очень разнообразны по своей химической структуре. Радикалы аминокислот классифицируют в соответствии с их полярностью и строением. Это деление достаточно условно, но оно основано главным образом на тех химических свойствах аминокислот, которые являются определяющими для формирования структуры белка.

Некоторые радикалы аминокислот в нейтральной среде могут приобретать полный (заряженные радикалы) или частичный (полярные радикалы) заряд. За счет притяжения разноименных и отталкивания одноименных зарядов (электростатическое взаимодействие) заряженные радикалы могут взаимодействовать с другими заряженными или полярными радикалами в той же белковой молекуле, а также в других белковых молекулах при белок-белковом взаимодействии или с низкомолекулярными веществами. По этой причине наличие и расположение заряженных и полярных радикалов оказывает огромное влияние на пространственную структуру белка и его взаимодействие с другими белками и иными молекулами (взаимодействия фермент-субстрат, рецептор-лиганд) (см. уровни структуры белка; ферменты).

Классификация радикалов:

1) *Заряженные радикалы.*

Некоторые аминокислоты могут содержать амино- и карбоксильные группы в составе бокового радикала. Они приобретают заряд таким же образом, как и амино- и карбоксильная группа свободной аминокислоты. При нейтральных значениях **pH** боковые радикалы, содержащие карбоксильную группу (радикалы аспарагиновой и глутаминовой кислот) заряжены отрицательно, а радикалы, содержащие аминогруппу (радикалы лизина, аргинина и гистидина), заряжены положительно.

2) *Неполярные, или гидрофобные радикалы.*

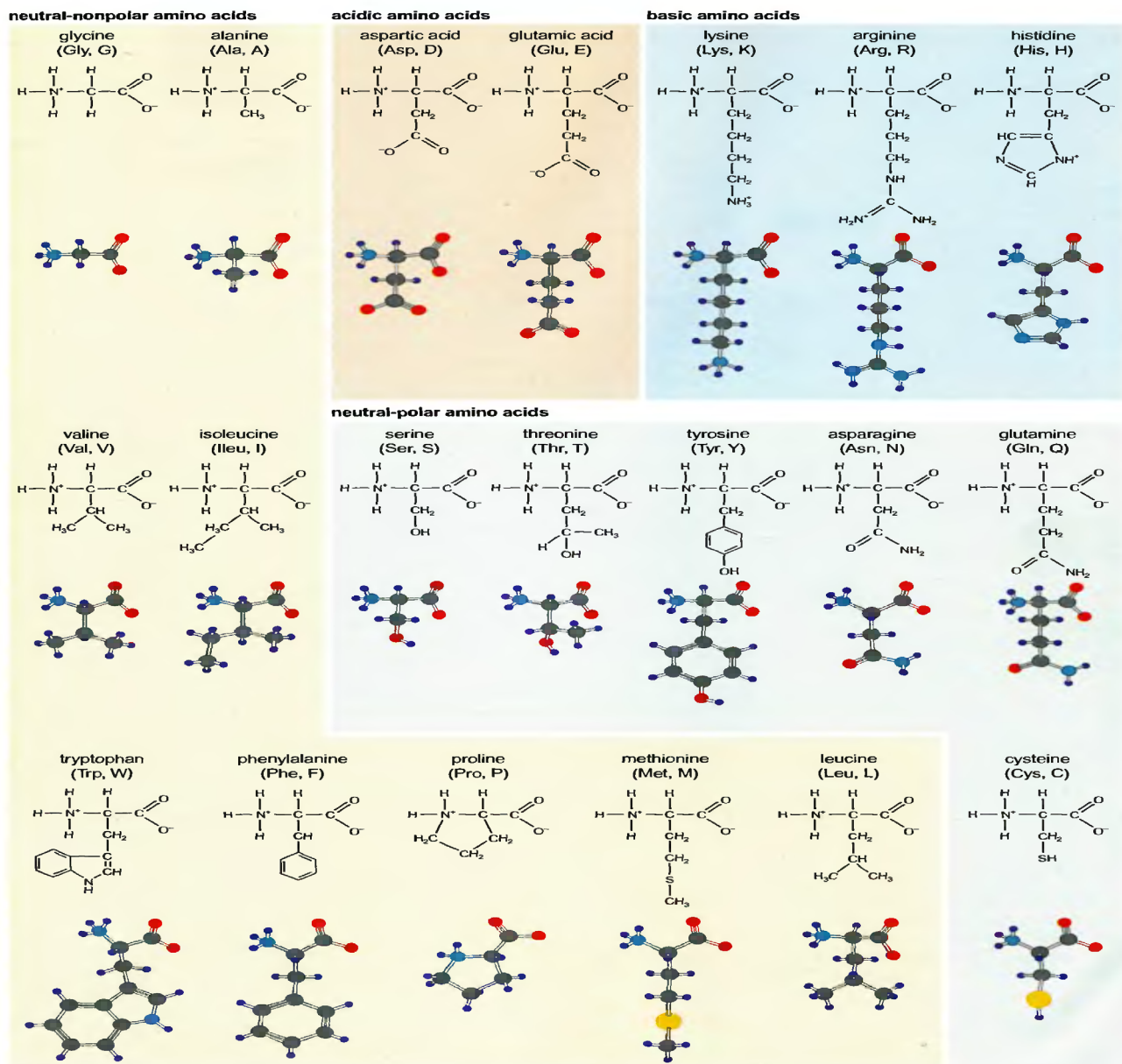
Не несут заряда, не взаимодействуют с водой и другими полярными молекулами. В структуре белка, как правило, группируются в гидрофобное ядро внутри молекулы, минимизируя контакт с водой. К ним относятся: глицин, аланин, валин, лейцин, изолейцин, метионин, фенилаланин, триптофан и пролин.

В зависимости от структуры могут быть, в свою очередь, подразделены на:

- а) циклические радикалы (фенилаланин, триптофан). Радикал триптофана при этом является гетероциклической структурой (содержит в цикле азот);
- б) нециклические гидрофобные радикалы (глицин, аланин, валин, лейцин, изолейцин, пролин, метионин).

3) *Полярные радикалы.* Шесть аминокислот (аспарагин, глутамин, серин, треонин, тирозин и цистеин) содержат незаряженные, но полярные группировки ($-OH$, $-CONH_2$, $-SH$), которые приобретают частичные заряды и являются гидрофильными.

Также в отдельную группу могут быть выделены *серосодержащие аминокислоты* (цистеин, метионин), *ароматические аминокислоты* (фенилаланин, тирозин и триптофан).



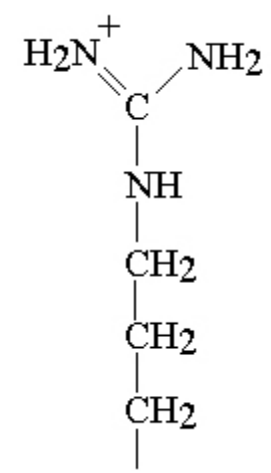
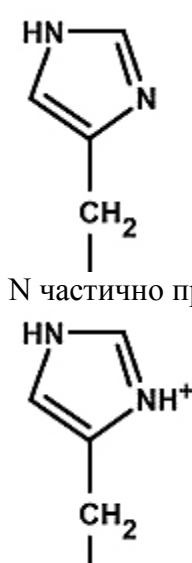
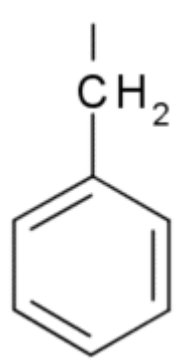
Таблица

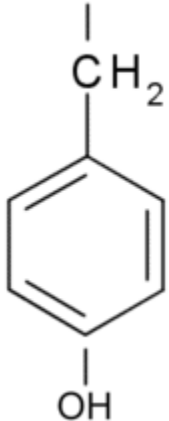
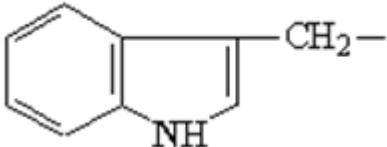
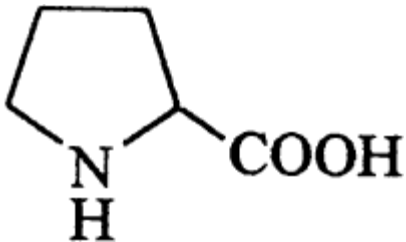
Структура боковых радикалов аминокислот, входящих в состав белков.

Радикалы представлены в том виде, который они имеют при **pH 7,2**.

Для удобства записи белковых последовательностей используются трехбуквенные или однобуквенные сокращенные обозначения аминокислот, указанные в таблице.

Аминокислота	Боковой радикал	Тип радикала
Глицин (Гли, Gly, G)	-H	гидрофобный
Аспарагиновая кислота (Асп, Asp, D)	-CH ₂ -COO-	отрицательно заряжен
Глутаминовая кислота	-CH ₂ -CH ₂ -COO-	отрицательно заряжен

(Глу, Glu, E)		
Лизин (Лиз, Lys, K)	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_3^+$	положительно заряжен
Аргинин (Арг, Arg, R)		положительно заряжен
Гистидин (Гис, His, H)	 <p>N частично протонирован:</p>	положительно заряжен (хотя и не 100% молекул, в отличие от лизина и аргинина)
Фенилаланин (Фен, Phe, F)		гидрофобный

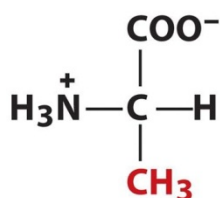
Тирозин (Тир, Туг, Y)		полярный
Триптофан (Трп, Тгр, W)		гидрофобный
Аланин (Ала, Ala, A)	-CH ₃	гидрофобный
Валин (Вал, Val, V)	$\text{CH}_3 - \text{CH} -$ $ $ CH_3	гидрофобный
Лейцин (Лей, Leu, L)	$\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 -$ $ $ CH_3	гидрофобный
Изолейцин (Иле, Ile, I)	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} -$ $ $ CH_3	гидрофобный
Пролин* (Про, Pr, P)		гидрофобный

Метионин (Мет, Met, M)	$\text{CH}_3 - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$	гидрофобный
Серин (Сер, Ser, S)	$-\text{CH}_2 - \text{OH}$	полярный
Треонин (Тре, Thr, T)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \\ \\ \text{OH} \end{array}$	полярный
Аспарагин (Асп, Asp, N)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_2\text{N} - \text{C} - \text{CH}_2 - \end{array}$	полярный
Глутамин (Глн, Gln, Q)	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{O} = \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \end{array}$	полярный
Цистеин (Цис, Cys, C)	$-\text{CH}_2 - \text{SH}$	полярный

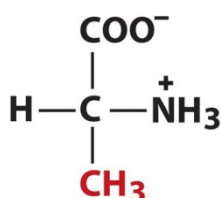
*Обратите внимание, что пролин — *циклическая аминокислота*. Он не соответствует стандартной общей формуле аминокислот, поэтому его формула *приведена целиком*, а не только радикал. Строго говоря, с химической точки зрения это не аминокислота, а иминокислота, т. к. азот находится в кольце. Но традиции, его описывают в числе белковых аминокислот.

Оптическая изомерия аминокислот

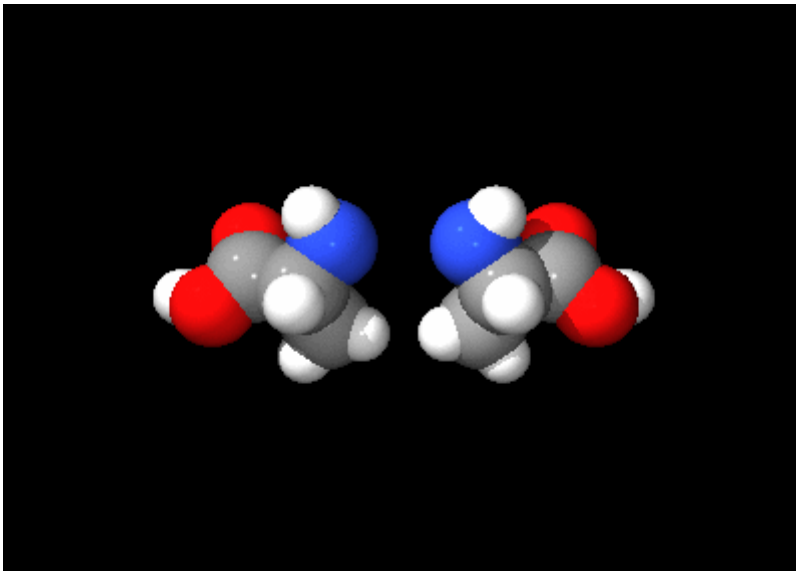
$\alpha\text{-NH}_2, \text{-COOH}, \text{-H}, \text{-R}$



L-аланин

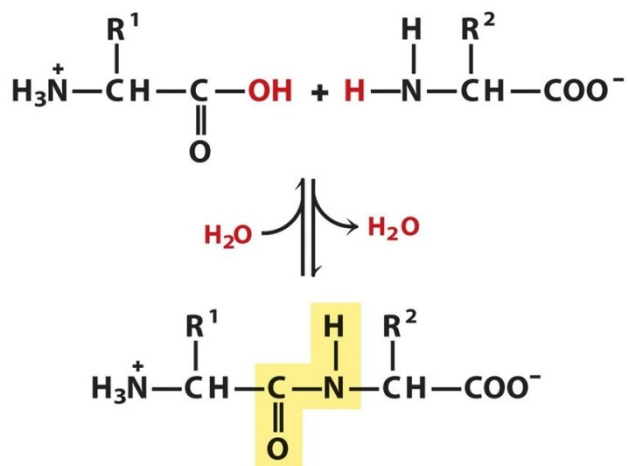


D-аланин



пептидная связь

При взаимодействии карбоксильной группы одной аминокислоты с аминогруппой другой возникает ковалентная связь, которая называется **пептидной связью**. Схематично процесс образования пептидной связи можно записать так:



Образовавшееся соединение называется **пептидом**. Если пептид состоит из двух аминокислот, его называют дипептидом, из трех — трипептидом, из четырех — тетрапептидом и т. д.

Данная реакция является обратимой, обратная реакция представляет собой гидролиз пептида (расщепление путем присоединения воды). Следует отметить, что данная схема *не отражает* процесс биосинтеза белка на рибосомах, так как в нем участвуют не свободные аминокислоты, а их остатки, присоединенные к транспортным РНК (тРНК).

В организме встречается значительное количество коротких пептидов, выполняющих разнообразные функции, чаще всего регуляторные. Пептид, содержащий более 40–50 аминокислотных остатков, обычно называют **полипептидом**, или **белком**. Таким образом, разница между белком и пептидом заключается в том, что пептидом обычно называют

низкомолекулярное соединение, а белком — высокомолекулярное. Молекулы белка могут содержать сотни и даже тысячи аминокислотных остатков: молекулярная масса белков колеблется в пределах от нескольких тысяч до сотен тысяч и даже миллионов дальтон. При наличии 20 различных аминокислот, являющихся мономерами белка, количество вариантов расположения аминокислотных остатков в одной полипептидной цепи составляет 20^n , где n — это общее количество аминокислот в цепи. Таким образом, число вариантов расположения аминокислот в белке огромно, и оно возрастает с увеличением количества аминокислот, входящих в состав определенного белка.

НЕЗАМЕНИМЫЕ АМИНОКИСЛОТЫ

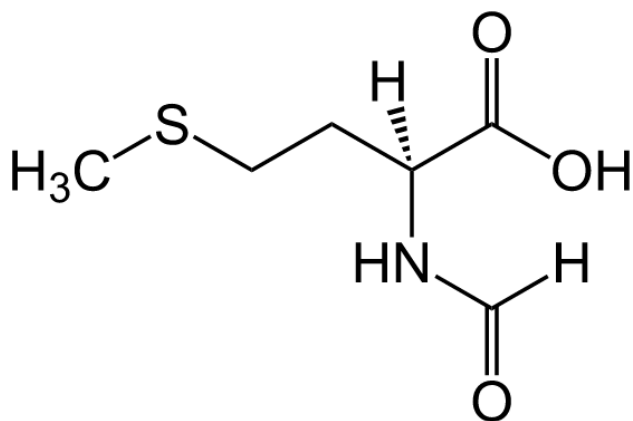
Для большинства животных и человека **незаменимыми** являются 8 аминокислот: валин, изолейцин, лейцин, треонин, метионин, лизин, фенилаланин, триптофан. Эти аминокислоты не синтезируются в организме человека и должны поступать в достаточном количестве с пищей. Две аминокислоты — аргинин и гистидин — относят к условно незаменимым, они образуются в организме человека, но в небольшом количестве, и большую часть потребности в этих аминокислотах человек должен покрывать за счет пищевых источников. Особенно важно поступление достаточного количества незаменимых и условно незаменимых аминокислот для детей и подростков в период формирования и активного роста организма. Более богаты этими аминокислотами животные белки, хотя определенные сочетания растительных источников белка, таких как бобовые, орехи, семечки, могут обеспечить полноценное поступление всех аминокислот, но все же чисто растительную диету сложно сбалансировать, к тому же при этом необходим дополнительный прием витамина ВВ12, железа и некоторых других жизненно важных веществ.

нестандартные аминокислоты

Некоторые аминокислоты хотя и не входят в список встречающихся во всех живых организмах 20 аминокислот, обнаружены в составе белков.

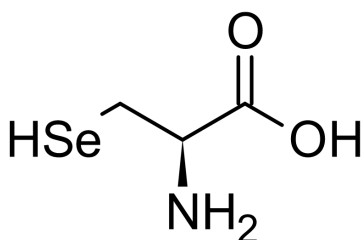
Существуют два типа нестандартных аминокислот:

1. Те, которые могут включаться в состав белков во время их синтеза на рибосомах — *N-формилметионин*, *селеноцистеин* и *пирролизин*, которые входят в состав белков при считывании стоп-кодона специализированными тРНК.
а) *N-формилметионин* вместо метионина играет роль инициаторной аминокислоты у бактерий, то есть является первой аминокислотой, с которой начинается биосинтез белка. Для эукариот и архей он не характерен.

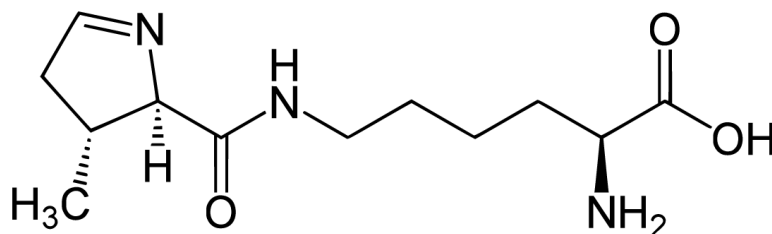


2.

б) *селеноцистеин* (обозначается Sec или U) — 21-я белковая аминокислота, аналог цистеина с заменой атома серы на атом селена. Входит в состав активных центров многих ферментов, например глутатионпероксидазы. Селенсодержащие белки называются селенопротеинами. Селенопротеин Р является наиболее обычным селенопротеином плазмы крови. Селеноцистеин кодируется терминирующим кодоном UGA при условии, что за ним следует особая последовательность нуклеотидов, вызывающая включение селеноцистеина вместо остановки трансляции.



в) *пирролизин* — это природная аминокислота, кодируемая генами некоторых метаногенных архей, которая входит в состав некоторых ферментов метаболизма метана.



3.

20 стандартных аминокислот + 3 вышеназванные аминокислоты вместе составляют 23 протеиногенные (белковые) аминокислоты.

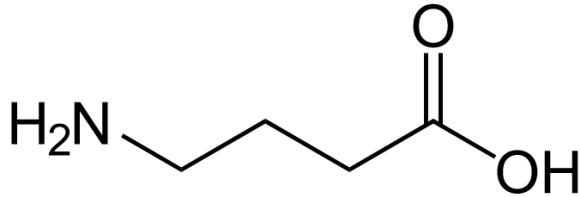
4.

Те аминокислоты, которые включаются в состав белков в результате их **посттрансляционной модификации**, то есть дополнительных ферментативных реакций, **нерибосомально**. Это 4-гидроксипролин, 5-

гидроксилизин, десмозин, N-метиллизин, цитруллин и многие другие, а также D-изомеры стандартных аминокислот.

НЕБЕЛКОВЫЕ АМИНОКИСЛОТЫ

В клетках и многоклеточных организмах помимо аминокислот, включающихся в состав белков, присутствует множество аминокислот, выполняющих другие функции. Прежде всего это не альфа-аминокислоты, то есть те, у которых между карбоксильной и аминогруппой присутствует более 1 атома С. В качестве примера можно привести гамма-аминомасляную кислоту (ГАМК, GABA), которая является тормозным медиатором в центральной нервной системе.



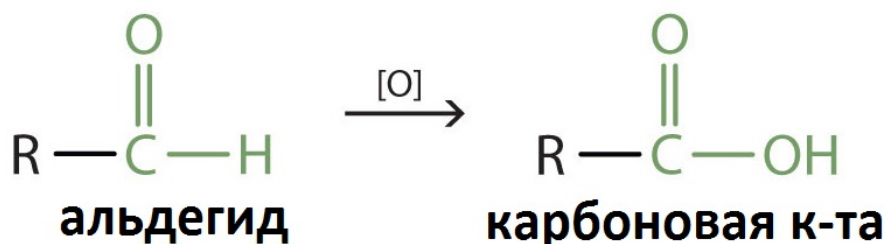
И гетеротрофные, и автотрофные организмы способны получать энергию для обеспечения клеточных нужд (биосинтез различных веществ, транспорт и движение) путём окисления органических веществ. Для гетеротрофов окисление органических веществ является единственным способом получения энергии. Фотоавтотрофы используют энергию света для того, чтобы синтезировать сахара, а полученные сахара используются либо для синтеза других веществ и построения тела в ходе процессов анаболизма, либо как источник энергии в катаболизме. Фотосинтезирующие организмы расходуют свои запасы органических веществ случае отсутствия света, например, в темное время суток, а также в клетках, которые находятся в тех частях организма, куда не проникает свет.

суть биологического окисления

Окисление — это процесс отдачи веществом электронов окислителю. Окисление может происходить в ходе различных процессов:

1. Отдача веществом *только электронов*. Такое окисление имеет место, например, при превращении $Fe^{2+} \Rightarrow Fe^{3+} + e^-$ в составе цитохромов или же как реакция свободного железа при хемосинтезе.
2. Окислительно-восстановительные реакции органических веществ в клетках часто сопровождаются передачей не только электронов, но и атомов O или H .
 - а) Поскольку атом O обладает большей электроотрицательностью, чем атом C , *увеличение количества атомов кислорода* в соединении считается *окислением*. При этом степень окисления углерода в соединении увеличивается (электроны от него смещаются к кислороду, δ^+ -заряд на атоме C увеличивается).

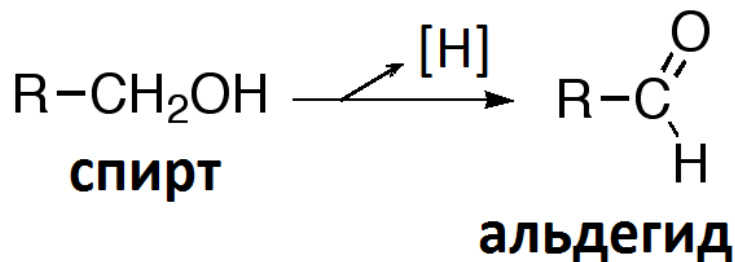
Пример — окисление альдегида до карбоновой кислоты.



б) Поскольку связь С–Н гораздо менее полярная, чем С–О, степень окисления углерода в соединениях с большим количеством атомов Н меньше (менее положительная), чем в соединениях с меньшим количеством атомов Н (при наличии других электроотрицательных атомов — О, N...).

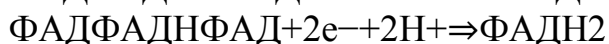
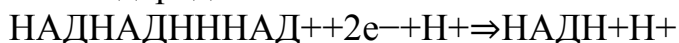
Поэтому окислением может называться *отдача органическим веществом атомов водорода*.

Пример — окисление спирта в альдегид.



переносчики водорода

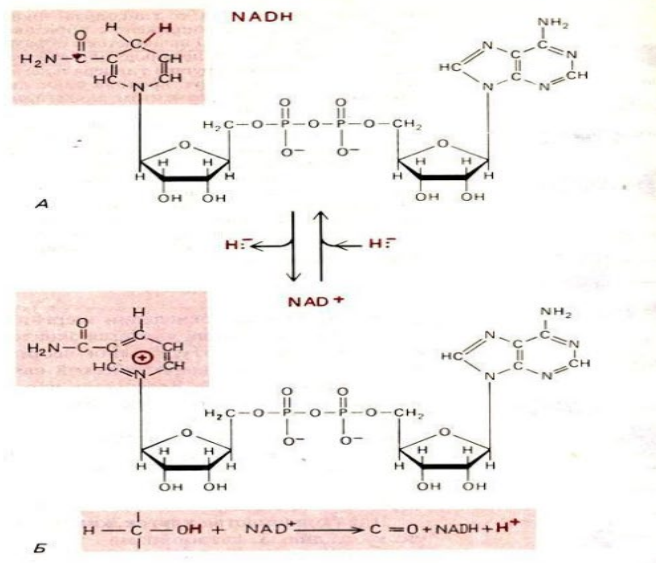
Итак, биологическое окисление органических веществ часто происходит путем отдачи атомов водорода [H], то есть протонов H⁺ и электронов e⁻. Принимают эти атомы водорода, как правило, специальные молекулы — переносчики водорода. Основным переносчиком водорода является НАД (никотинамидадениндинуклеотид). Также в процессах биологического окисления участвует ФАД (флавинадениндинуклеотид). Реакции принятия ими водорода таковы:



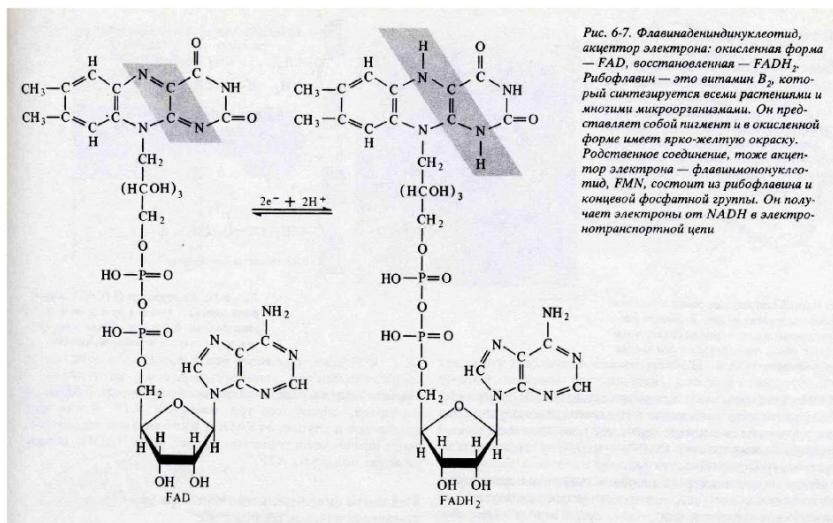
Таким образом, НАД переносит 2 электрона и 1 протон, второй протон выделяется в раствор. ФАД переносит 2 электрона и 2 протона. Принимая на себя атомы водорода, НАДНАД⁺ и ФАД в реакциях биологического окисления играют роль окислителей. Восстановленные переносчики — НАДННАДН + H⁺ и ФАДНФАДН₂ — наоборот, играют роль восстановителей, в частности в реакциях анаболизма (синтеза сложных органических веществ). Таким образом, переносчики водорода осуществляют связь катаболизма и анаболизма и передачу атомов водорода между ними.

Структура переносчиков водорода

НАД – никотинамидадениндинуклеотид



ФАД - флавинадениндинуклеотид

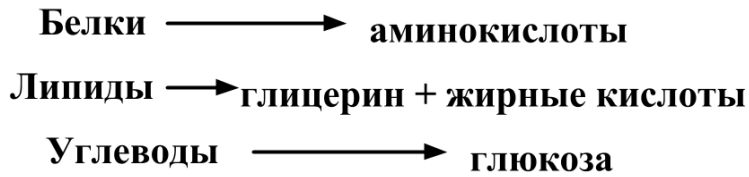


этапы окисления энергетических субстратов

Процесс катаболизма энергетических субстратов (органических веществ) протекает с выделением энергии. Он состоит из следующих этапов:

1. *Подготовительный этап* идет в полости пищеварительной системы или — при внутриклеточном пищеварении — во вторичных лизосомах. При этом полимеры расщепляются на мономеры, которые можно перенести через мембрану в цитоплазму клеток (или сначала в кровь, а затем в тканевую жидкость и в цитоплазму). Расщепление катализируют литические ферменты. Например, амилазы и мальтазы расщепляют в тонком кишечнике крахмал до глюкозы. Энергия на этом этапе выделяется в виде тепла, АТФ не образуется.

Подготовительный этап:

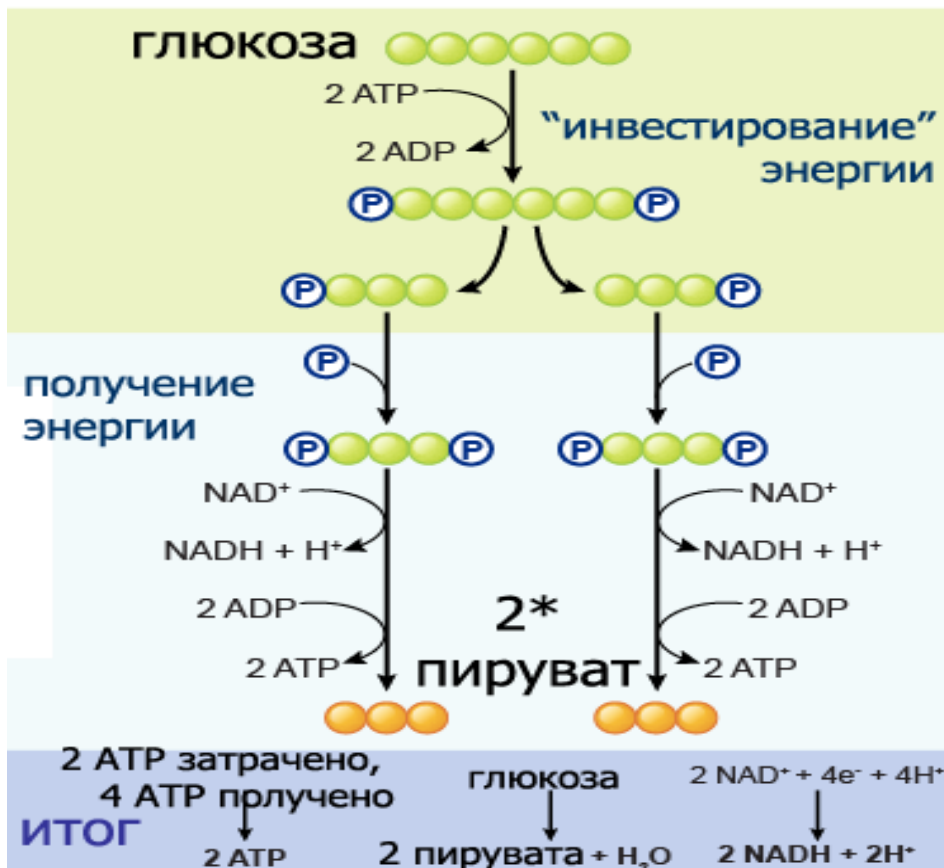


2. Внутриклеточное окисление.

Основным источником энергии для многих клеток служит окисление глюкозы или других сахаров, поэтому рассматривается в первую очередь механизм окисления глюкозы, хотя и другие вещества могут окисляться с целью получения энергии (аминокислоты, жирные кислоты...). Внутриклеточное окисление глюкозы включает два этапа: а) *анаэробный этап* в цитоплазме — гликолиз. У анаэробов на этом окисление глюкозы заканчивается, так как нет молекулярного кислорода для дальнейшего окисления; б) *аэробный этап* в митохондриях при участии молекулярного кислорода.

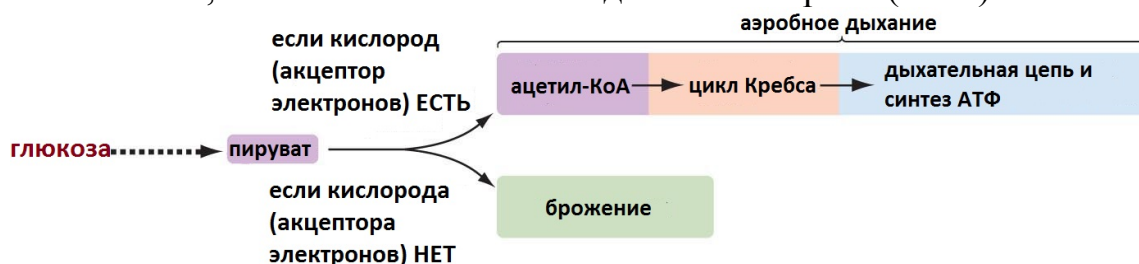
гликолиз

Первый этап внутриклеточного окисления углеводов осуществляется без участия кислорода и называется **гликолиз** (от «гликис» — сладкий, «лизис» — распад). Он происходит в цитоплазме.



На первых этапах гликолиза тратится две молекулы АТФ на фосфорилирование 1 молекулы сахара. Образующаяся гексоза (С6), несущая два остатка фосфорной кислоты, распадается на две фосфорилированные триозы (2*С3). Затем происходит окисление фосфотриозы (фосфорилированного С3-сахара — «половинки» глюкозы) до фосфоглицериновой кислоты (ФГК). Это окисление осуществляется путем отнятия двух атомов водорода и переноса их на НАДНАД+ с образованием НАДНАД·Н. Выделяющаяся при этом энергия используется для присоединения фосфатного остатка к АДФ с образованием АТФ. Так как окислению подвергаются две триозы («половинки» глюкозы), образовавшиеся в результате расщепления 1 глюкозы, то образуется 2 молекулы АТФ на 1 молекулу глюкозы, т. е. восполняются затраты на активацию глюкозы.

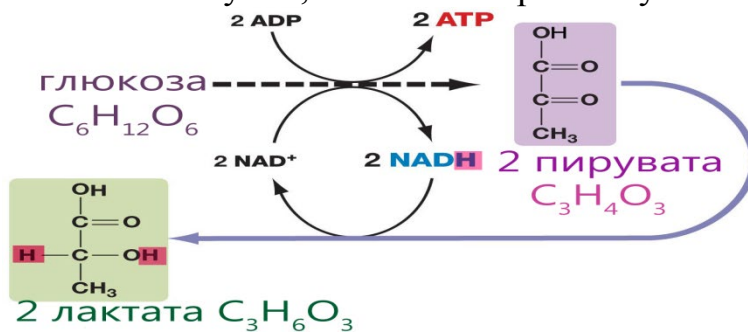
Образовавшаяся ФГК превращается далее в **пировиноградную кислоту (ПВК)**, или **пируват**, при этом синтезируется еще две молекулы АТФ в расчете на 1 молекулу глюкозы. Таким образом, расщепление в гликолизе одной молекулы глюкозы дают в результате выигрыш в 2 молекулы АТФ. Пируват — это конечный продукт гликолиза. В результате этого процесса в клетке будет накапливаться НАД·Н, который необходимо снова превратить в НАДНАД+. У аэробов водород, который несет НАДН, передается на молекулярный кислород в дыхательной цепи митохондрий с образованием воды и большого количества АТФ. В условиях же бескислородной среды окисление НАДН до НАДНАД+ происходит путем передачи водорода на образовавшийся в гликолизе пируват. В отсутствие кислорода пируват все равно не может быть окислен далее. Этот процесс восстановления пирувата и его дальнейших превращений называется **брожением**, его цель — получение НАДНАД+ для дальнейшего использования вновь в гликолизе. Без НАДНАД+ гликолиз остановится, и клетка погибнет от недостатка энергии (АТФ).



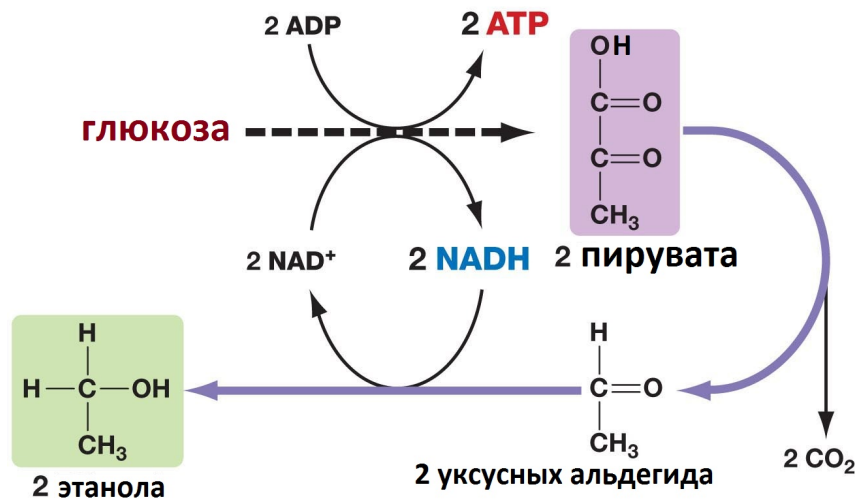
Различают разные типы брожения:

а) **Молочнокислое брожение.** ПВК (пируват) превращается в молочную кислоту (лактат). Так происходит, например, при частых сокращениях мышц, когда поступление кислорода недостаточно, и основная часть АТФ получается за счет гликолиза. Накопление молочной кислоты является основным фактором усталости мышц. Аналогичный процесс происходит при росте ряда микроорганизмов в анаэробных условиях. Накапливающаяся при этом молочная кислота подавляет рост гнилостных бактерий и служит

консервантом продуктов при приготовлении простокваши, йогурта, квашеной капусты, силоса на корм скоту.



б) **Спиртовое брожение.** Дрожжи на завершающем этапе гликолиза отщепляют от пировиноградной кислоты карбоксильную группу в форме углекислого газа, в результате чего образуется уксусный альдегид. Он восстанавливается путем переноса водородов с НАД·Н до этилового спирта. На этом процессе основано пивоварение, виноделие, а также поднятие дрожжевого теста (за счет пузырьков образующегося углекислого газа).



Белковые молекулы представляют собой линейные гетерополимеры различной длины, мономерами которых являются аминокислоты. В состав **белков** входят углерод, водород, кислород и азот. Кроме того, почти все они содержат серу, так как она входит в состав аминокислот цистеина и метионина. К некоторым белкам после синтеза могут присоединяться остатки фосфорной кислоты, а также неаминокислотные группы, содержащие железо, магний, цинк, медь, марганец и другие микроэлементы. Такие белки называют сложными. В них выделяют полипептидную часть и небелковую часть, или **протетическую группу**. Так, например, в состав белка гемоглобина входит полипептид глобин и небелковая группа — гем, содержащая ион железа. Среди сложных белков в зависимости от природы протетической группы выделяют:

- хромопротеины (содержат пигменты);
- металлопротеины (содержат металлы);

- липопротеины (содержат липиды);
- нуклеопротеины (содержат нуклеиновые кислоты) и др.

Пептид, содержащий более 40–50 аминокислотных остатков, обычно называют **полипептидом** или **белком**. Таким образом, разница между белком и пептидом заключается в том, что пептидом обычно называют низкомолекулярное соединение, а белком — высокомолекулярное. Молекулы белка могут содержать сотни и даже тысячи аминокислотных остатков: молекулярная масса белков колеблется в пределах от нескольких тысяч до сотен тысяч и даже миллионов дальтон.

Первичная структура белка

Каждая белковая молекула в живом организме характеризуется определенной последовательностью аминокислот, которая задается последовательностью нуклеотидов в структуре гена, кодирующего данный белок. Таким образом, в организме синтезируются белки с точно определенной химической структурой, которые были отобраны для выполнения определенных функций в процессе эволюции.

Последовательность аминокислотных остатков в молекуле белка определяет его первичную структуру, то есть его химическую формулу. Точно так же как алфавит, в состав которого входят 33 буквы, позволяет создать огромное количество слов, с помощью 20 аминокислот можно создать почти неограниченное количество разнообразных белков. Общее число белков с различной первичной структурой, встречающихся в организме человека, оценивается примерно в 50 000, а у всех видов живых организмов составляет величину порядка 10^{10} – 10^{12} .

Аминокислотные остатки в белке связаны между собой пептидной связью.

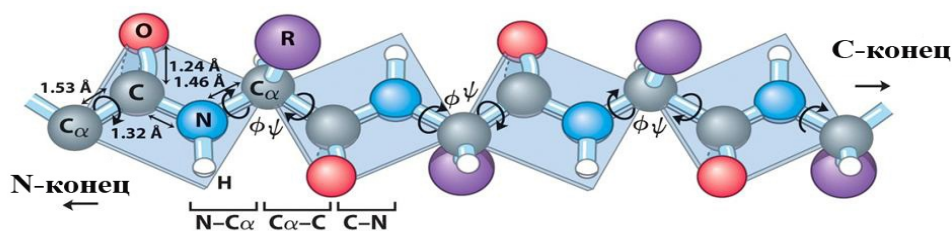


Рис. 1

Пептидная связь имеет ряд особенностей, которые в значительной степени влияют на укладку полипептидной цепи в пространстве (см. рис. 1). В результате взаимодействия неподеленных электронов атома азота, участвующего в образовании пептидной связи, с электронами, образующими

расположенную рядом двойную связь C=O, происходит перераспределение электронной плотности и изменение свойств пептидной связи (C–N). Она приобретает характер двойной связи.

Благодаря особенностям пептидной связи шесть атомов пептидной группировки (атомы C и N, участвующие в образовании пептидной связи, а также кислород и водород, присоединенные к этим атомам, и два C α -атома соседних аминокислот) оказываются расположенными в одной плоскости. Таким образом, полипептидную цепь можно представить как набор относительно жестких плоских структур, имеющих общую точку вращения при C α -атоме.

Пептидная связь достаточно прочна, ее расщепление происходит лишь при использовании химических катализаторов (кислота или основание) в жестких условиях (например, инкубации в течение 24 часов в 6 н HCl при температуре 105 °C), либо при катализе специфическими ферментами — *пептидазами*.

В пептидной или белковой цепи выделяют N-концевой остаток, содержащий свободную аминогруппу, и C-концевой остаток, содержащий карбоксильную группу. Последовательность аминокислот в полипептидной цепи записывается, начиная с N-конца. Для обозначения аминокислот в полипептидной цепи существует трехбуквенный и однобуквенные коды аминокислот. В соответствии с трехбуквенным кодом последовательность аминокислот в пятичленном пептиде аланин-гистидин-глицин-цистеин-лейцин записывается как Ala-His-Gly-Cys-Leu.

Вторичной структурой белка называют пространственное расположение полипептидной цепи белка на отдельных ее участках в виде спирали или слоя (листа). Пептидные связи полипептидной цепи содержат группы C=O и N–H, способные образовывать **внутримолекулярные водородные связи** — основной тип нековалентных взаимодействий, стабилизирующий элементы вторичной структуры.

Главную роль в стабилизации периодически повторяющихся элементов вторичной структуры белка играют водородные связи между пептидными группами (C=O...H–N). Основными элементами вторичной структуры, встречающимися в различных белках, являются α -спираль и β -складчатый слой (или лист), хотя встречаются и другие элементы вторичной структуры.

типы вторичных структур белка *альфа-спирали*

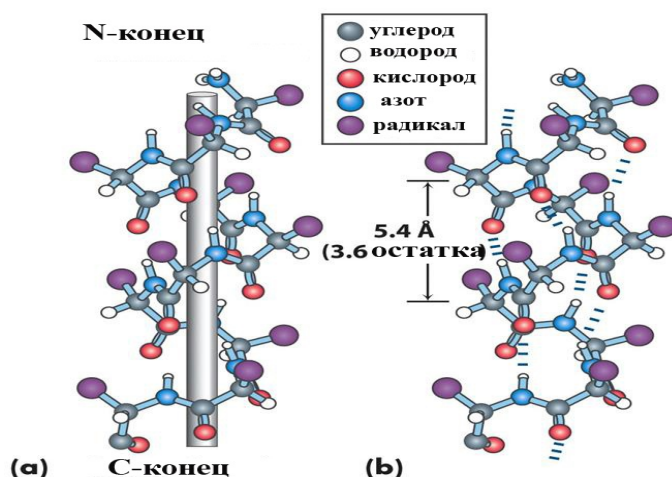


Рис. 2

При формировании α -спирали происходит закручивание скелета полипептидной цепи в виде спирали вокруг воображаемой оси, сопровождающееся сближением пептидных связей, что благоприятствует образованию внутримолекулярных водородных связей между NH-группами, находящимися на одном витке, и CO-группами, расположенными на другом витке спирали. Направление этих связей параллельно оси спирали (см. рис. 2). Боковые цепи аминокислот располагаются с наружной стороны спирали. Длина витка α -спирали составляет 5,4 ангстремы, в одном таком витке укладываются 3,6 аминокислотных остатка. В белках встречается только правозакрученная α -спираль. α -спираль стабилизируется не только водородными связями, но и за счет взаимодействия боковых радикалов, располагающихся друг над другом в соседних витках спирали. По этой причине появление в первичной последовательности разноименно заряженных или гидрофобных аминокислот через 3–4 аминокислотных остатка будет стабилизировать α -спираль, и напротив, наличие одноименно заряженных аминокислот через 3–4 аминокислотных остатка приведет к их отталкиванию, что не позволит образоваться α -спирали.

бета-слои

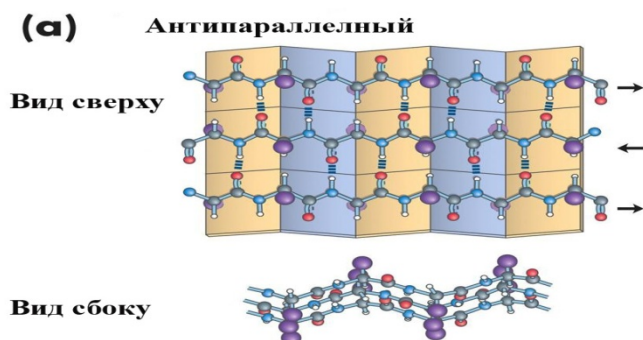


Рис. 3

Второй элемент вторичной структуры, который часто встречается в белках, называется β -слоем (листом), или β -складчатым слоем (листом) (см. рис. 3). Структура типа складчатого слоя формируется двумя параллельно или антипараллельно расположенными участками полипептидной цепи. Она стабилизируется за счет водородных связей, которые образуются между расположенными рядом остовами полипептидной цепи. Боковые цепи аминокислот располагаются перпендикулярно по отношению к плоскости остова цепи, который при этом изгибается, образуя плоский лист. Хотя водородные связи слабее ковалентных, присутствие их в значительном количестве делает структуры типа α -спирали или β -складчатого слоя достаточно прочными. Существуют два типа β -слоев — параллельный и антипараллельный, в зависимости от того, меняется ли направление хода полипептидной цепи в каждом следующем фрагменте, участвующем в образовании слоя.

Также как особый тип β -структур иногда выделяют β -шпильки, представляющие собой два антипараллельно расположенных участка одной и той же цепи, которая разворачивается на вершине шпильки на 180° .

третичная структура белка

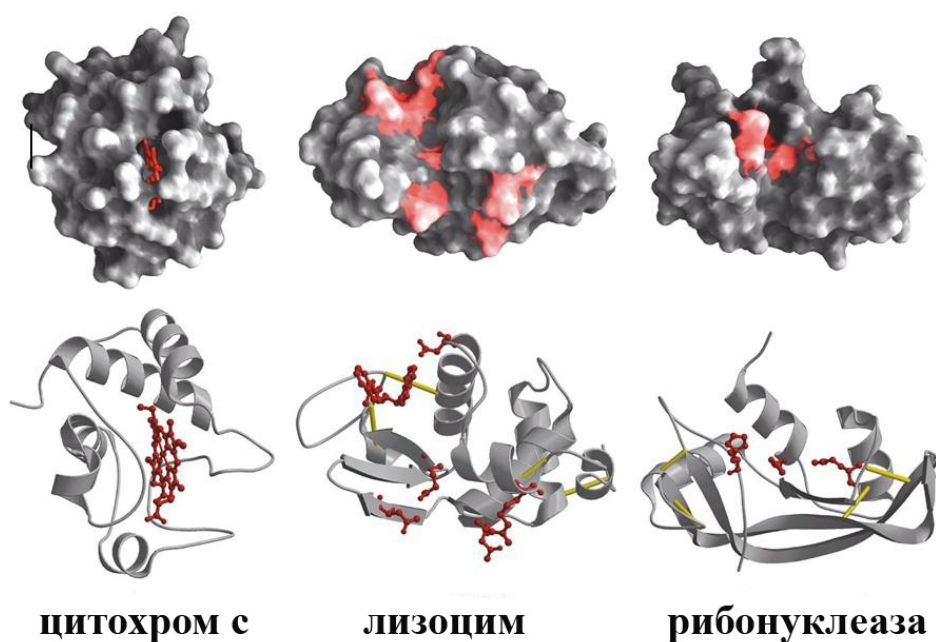


Рис. 4

α -спиральные участки и β -структуры типа складчатого слоя подвергаются дальнейшей упаковке, в результате чего формируется третичная структура белка. Если вторичная структура характеризует укладку какого-либо участка полипептидной цепи, то третичная структура — это структура всей полипептидной цепи в целом. Растворимые белки обычно бывают **глобулярными** (от лат. «глобула» — шарик), то есть их молекулы имеют округлые или эллиптические очертания, хотя среди них встречаются

и **фибриллярные белки** — имеющие форму волокна, или фибриллы (от лат. «фибрилла» — волоконце), возможно также сочетание глобулярной и фибриллярной структур. В белковой глобуле заряженные и полярные аминокислотные остатки оказываются на поверхности, а гидрофобные — внутри. β -складчатые слои часто входят в состав сердцевины многих глобулярных белков. В упакованной в виде глобулы молекуле белка зачастую сближаются аминокислотные остатки, которые в полипептидной цепи расположены далеко друг от друга (см. рис.). Нерастворимые в воде белки часто бывают фибриллярными. Примеры третичных структур разных белков можно увидеть на рис. 4.

В принципе, белковая молекула может укладываться различными способами, принимая большое число различных форм (**конформаций**) в зависимости от условий (рН, температура, наличие ионов). Однако в клетке большинство белков в нативном (неповрежденном) состоянии существует лишь в одной или нескольких близких конформациях, характерных для данного полипептида. Она определяется тем, как сворачивается полипептидная цепь в растворе, что, в свою очередь, зависит от последовательности аминокислот в этой цепи и условий (температура, рН, наличие ионов и т. д). Боковые группы аминокислот взаимодействуют друг с другом и с водой с образованием слабых нековалентных связей (водородных, ионных, гидрофобных).

В некоторых случаях для обеспечения большей стабильности третичной структуры происходит образование ковалентных связей. Это в основном происходит при взаимодействии оказавшихся близко друг к другу SH-групп остатков цистеина, которые окисляются, формируя S—S-связи, или **дисульфидные мостики** (рис. 5). Образование таких связей особенно характерно для белков, выделяемых из клетки наружу или находящихся в плазматической мембране с наружной стороны, поскольку эти белки оказываются в условиях, значительно отличающихся от тех, что существуют внутри клетки.

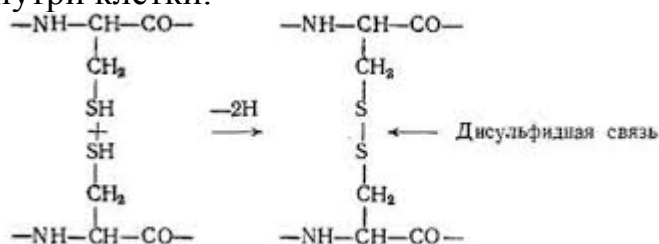


Рис. 5

четвертичная структура белка

Многие белки состоят из нескольких полипептидных цепей одинаковой или различной структуры. Объединение белков становится возможным в том случае, если на поверхности белка образуется центр связывания для того же самого или другого белка. При объединении нескольких полипептидных цепей образуется белок, для которого характерна **четвертичная структура**. Такие белки называют олигомерами, а входящие в состав олигомера отдельные полипептидные цепи — мономерами, или

субъединицами. Типичным примером олигомерного белка является молекула гемоглобина (рис. 6), состоящая из двух α -цепей и двух β -цепей.

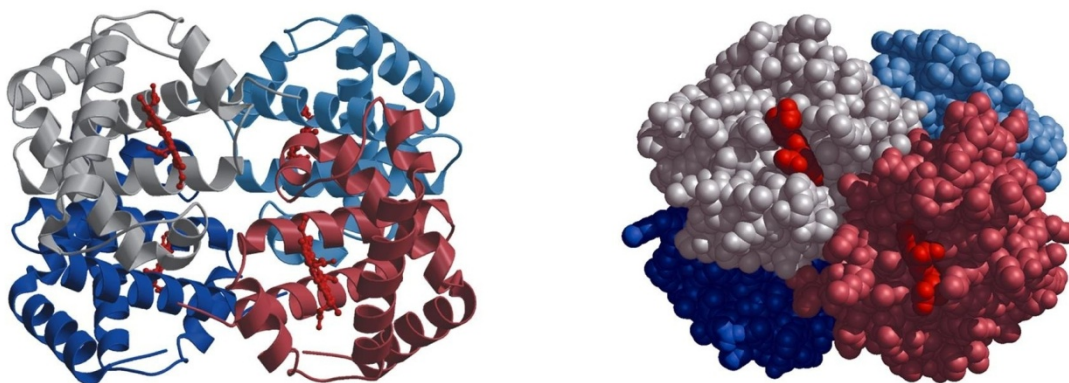


Рис. 6

Каждая пара полипептидных цепей в молекуле гемоглобина представлена одинаковыми молекулами (α - и β -глобинами).

Многие олигомерные белки, в свою очередь, являются компонентами, участвующими в формировании более крупных агрегатов.

Таким образом, благодаря определенной последовательности аминокислот в полипептидной цепи отдельные ее части сворачиваются в α -спирали или формируют β -складки, которые соединяются гибкими участками. Эти элементы вторичной структуры укладываются в пространстве, образуя глобулы или фибриллы, то есть формируют третичную структуру белка. И наконец, отдельные глобулы или фибриллы взаимодействуют друг с другом с образованием комплексов, состоящих из нескольких молекул, что приводит к формированию четвертичной структуры.

Денатурация и ренатурация белков

Большая часть белковых молекул способна сохранять свою биологическую активность, то есть выполнять свойственную им функцию только в узком диапазоне температур и кислотности среды. При повышении температуры, изменении кислотности до экстремальных значений, добавлении гидрофобных агентов (например, органических растворителей) или при значительном увеличении концентрации солей в структуре белков происходят изменения, которые приводят к их **денатурации** — потере белком своей нативной (естественной) пространственной структуры. Как правило, при этом первичная структура белка не разрушается. Примером денатурации является свертывание белка яйца, наблюдающееся при его варке. Денатурация — это разрушение характерной для данного белка четвертичной, третичной и вторичной структуры, в результате чего в денатурированном состоянии полипептидные цепи белков образуют случайные и беспорядочные клубки и петли. Разрыва пептидных связей при денатурации не происходит, то есть сама полипептидная цепь сохраняется, однако способ ее укладки изменяется. В том случае если в белке имеются дисульфидные мостики, стабилизирующие третичную структуру белка,

обычно при денатурации они рвутся, что происходит путем восстановления остатков цистеина.

Денатурация бывает обратимой и необратимой. В случае обратимой денатурации при возвращении в исходные (нативные) условия пространственная структура белка восстанавливается. При варке яйца мы имеем дело с необратимой денатурацией, когда исходную (нативную) структуру восстановить уже практически невозможно. Как правило, необратимая денатурация связана не с нарушением первичной структуры, а с тем, что разные полипептидные цепи взаимодействуют своими гидрофобными участками, слипаются и образуют большие агрегаты — твердые частицы белка, выпадающие в осадок. Свет рассеивается на границе этих частиц, поэтому прозрачный раствор белка (например, белок яйца) становится непрозрачной взвесью твердых частиц белкового агрегата, что объясняет белый цвет и непрозрачность белка вареного яйца.

В клетке также происходит ренатурация белков, обычно поврежденных, отслуживших свой срок. Такие белки либо разрушаются (деградируют), либо, если это еще возможно, ренатурируют — самостоятельно или при помощи белков-шаперонов, своеобразных помощников, способствующих восстановлению структуры других белков. Шапероны играют большую роль в восстановлении клетки после теплового шока.

Белки в живых организмах выполняют разнообразные функции, молекулы этих соединений определяют структуру и форму клетки, обеспечивают узнавание и связывание различных молекул, катализ и регуляцию химических реакций, протекающих в организме. Функция белка теснейшим образом связана с его пространственной структурой, а она, в свою очередь, зависит от последовательности аминокислот в белке, которая закодирована в гене (ДНК).

1. Одна из важнейших функций белков — **каталитическая**. При той температуре и кислотности среды, которая характерна для живой клетки, скорость большинства химических реакций мала. Тем не менее реакции в клетке протекают с очень большой скоростью. Увеличение скорости химических реакций достигается за счет функционирования биологических катализаторов — ферментов.

Ферменты — самый крупный и специализированный класс белков. Именно ферменты обеспечивают протекание в клетке многочисленных химических реакций, совокупность которых составляет обмен веществ или метаболизм. В настоящее время известны десятки тысяч различных ферментов.

2. По сравнению с химическими катализаторами *ферменты имеют ряд особенностей*:

- Их каталитическая **эффективность** необычайно высока: ферменты способны ускорять химические реакции в 10^6 – 10^8 раз, это значительно выше, чем эффективность химических катализаторов.
- Ферменты очень **специфичны**: обычно фермент катализирует лишь одну реакцию (то есть превращение одного вещества, называемого субстратом) или нескольких реакций одного типа.

- Кроме того, активность ферментов в большинстве случаев *регулируется* различными химическими соединениями, имеющимися в клетке.
- Важным свойством некоторых ферментов является способность *сопрягать* две химические реакции и таким образом осуществлять энергетически невыгодные процессы синтеза сложных веществ за счет энергии, выделяющейся, например, при гидролизе АТФ и других высокоэнергетических соединений.

3. Вторая важная функция белков — это **структурная функция**. Из структурных белков формируются элементы цитоскелета. К структурным белкам относится, например, фибриллярный белок β -кератин, который образует промежуточные филаменты эпителиальных клеток, входит в состав волос, ногтей, рогов и копыт млекопитающих, а также фибриллярный белок коллаген, основной структурный белок соединительной и костной ткани. Химическая структура этих белков, которые выдерживают очень большую нагрузку, идеально приспособлена к выполнению механической функции.

4. Другие типы белков обеспечивают **двигательную функцию**. По цитоскелетным нитям — микротрубочкам и микрофиламентам — способны АТФ- или ГТФ-зависимо перемещаться моторные белки. Так, по микротрубочкам «ходят» динеины и кинезины, а по актиновым нитям — миозин. Актин и миозин входят не только в сократимые волокна мышечных клеток — **миофибриллы**, но и участвуют в изменении формы других типов клеток.

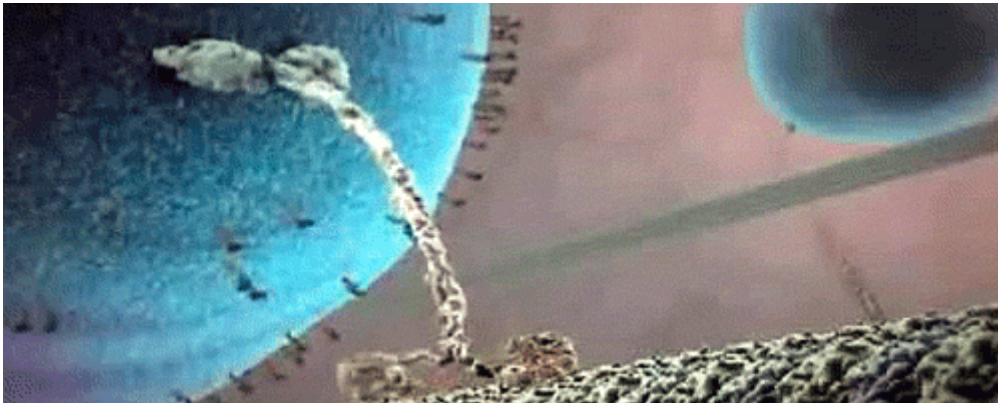


Рис. 1. Кинезин — моторный белок, «шагающий» по микротрубочке

5. Некоторые белки выполняют **транспортную функцию**.

а) Прежде всего, это *белки мембран*, осуществляющие активный перенос веществ из окружающей среды в клетку и обратно. К транспортным белкам относятся также некоторые белки, встроенные в биологические мембраны и формирующие в них поры (**каналы**).

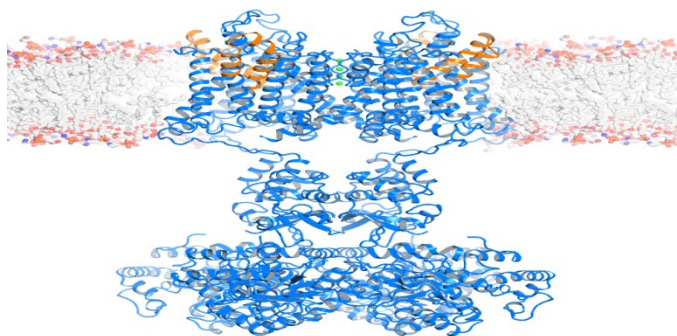


Рис. 2. Структура калиевого канала, встроенного в мембрану

б) Это также белки крови, которые связывают и переносят различные вещества. Наиболее известным из транспортных белков является гемоглобин, который осуществляет перенос кислорода из легких в ткани.

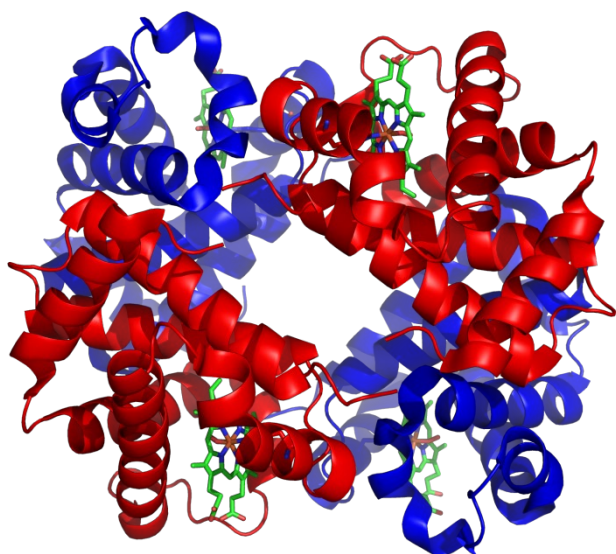


Рис. 3. Структура гемоглобина: 4 субъединицы (тетрамер), каждая из которых содержит гем с ионом Fe^{2+}

Помимо кислорода с кровью переносятся и другие вещества: сывороточные липопротеиды переносят с током крови липиды, а сывороточный альбумин — свободные жирные кислоты. Ионы железа переносятся белком трансферрином, а ионы меди — белком церулоплазмином.

б. Белки способны также осуществлять **защитную функцию**. При попадании в организм животных или человека вирусов, бактерий, чужеродных белков или других полимеров в организме происходит синтез белков, которые называют **антителами**, или **иммуноглобулинами**. Антитела связываются с чужеродными полимерами, которые называют **антигенами**.

Immunoglobulin G (IgG)

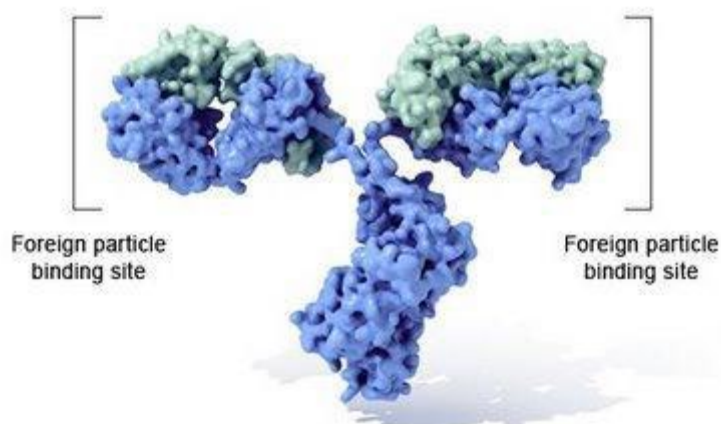


Рис. 4. Антитело (гамма-глобулин) обладает четвертичной структурой, состоит из 2 тяжелых и 2 легких цепей и имеет 2 центра связывания антигена. Многие живые существа (растения, грибы, бактерии, беспозвоночные, рыбы, амфибии, змеи) для обеспечения защиты и нападения выделяют также белки и пептиды, называемые **токсинами**. Эти белки подавляют жизненно важные процессы в клетках других организмов, могут разрушать определенные клеточные полимеры, что приводит к гибели организма.

8. Еще одной важной функцией белков является **регуляторная**.

а) Прежде всего, эту функцию выполняют белки — **активаторы** и **репрессоры** генов.

б) Кроме того, специализированные белки регулируют активность ферментов.

в) В специализированных клетках животных осуществляется синтез биологически активных веществ, поступающих непосредственно в кровь, — гормонов. Гормоны способны в очень малых концентрациях обеспечивать регуляцию метаболизма. Часть гормонов (но не все) являются пептидами или белками. Наиболее известным из белковых гормонов является инсулин — гормон, вырабатываемый в поджелудочной железе и регулирующий уровень глюкозы в клетках организма. При недостатке инсулина в организме возникает заболевание, известное как сахарный диабет.

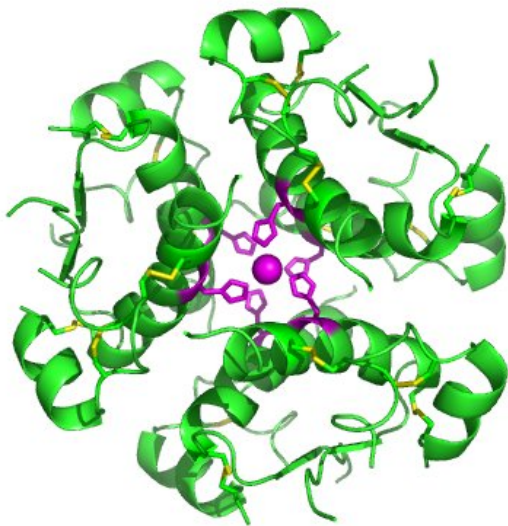


Рис. 5. Гексамер (6 молекул) инсулина, скоординированные ионом цинка, — основная биологически активная форма этого гормона. Желтым показаны дисульфидные мостики, которые стабилизируют структуру инсулина. Фиолетовые — остатки гистидина, связывающиеся с цинком

К белковым гормонам относятся и гормоны, продуцируемые передней долей гипофиза: гормон роста соматотропин, пролактин. Задняя доля гипофиза выделяет пептидные гормоны окситоцин и вазопрессин, каждый из которых состоит из восьми аминокислот и регулирует сокращение мускулатуры матки и сосудов соответственно.

г) Многие клетки в организме выделяют белки и пептиды, являющиеся биологически активными соединениями, которые влияют на функции соседних клеток. К ним, в частности, относятся многочисленные **факторы роста**, которые регулируют рост и развитие клеток определенных тканей, например фактор роста нервной ткани, фактор роста фибробластов.

д) Большая часть биологически активных соединений, оказывающих биологических эффект в очень низких концентрациях, в том числе гормоны и факторы роста, связываются со специфическими **рецепторами**, которые являются белками, часто гликопротеинами.

У каждого рецептора есть свой **лиганд** — вещество, с которым он связывается с крайне высокой специфичностью. Связывание биологически активного вещества (например, гормона или фактора роста) с соответствующим рецептором приводит к изменению *конформации* (пространственной структуры) рецептора, что является сигналом, инициирующим внутриклеточный каскад передачи сигнала. Результат работы каскада — изменение активности ферментов или генов.

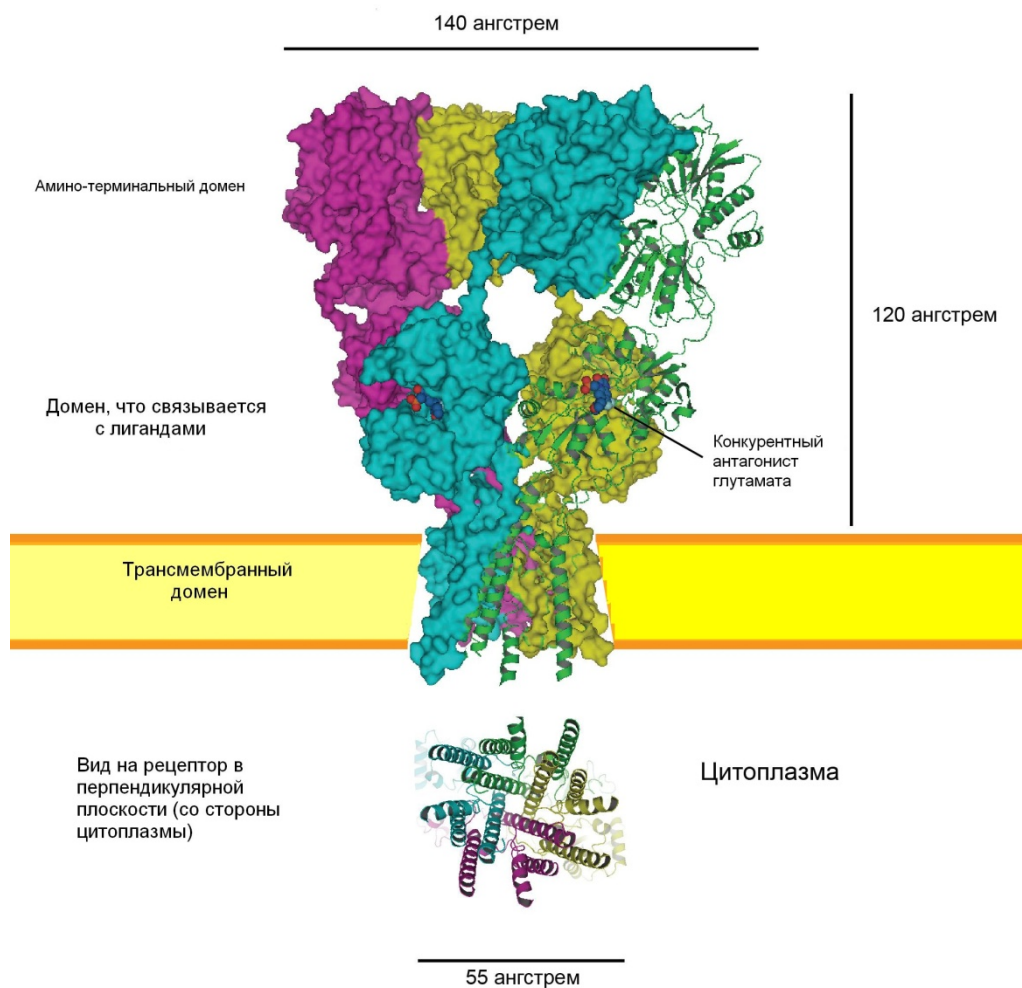


Рис. 6. Рецептор глутамата — медиатора в нервной системе. Видна внеклеточная часть, связывающая лиганд — глутамат, трансмембранная часть и внутриклеточная часть, передающая сигнал в клетку

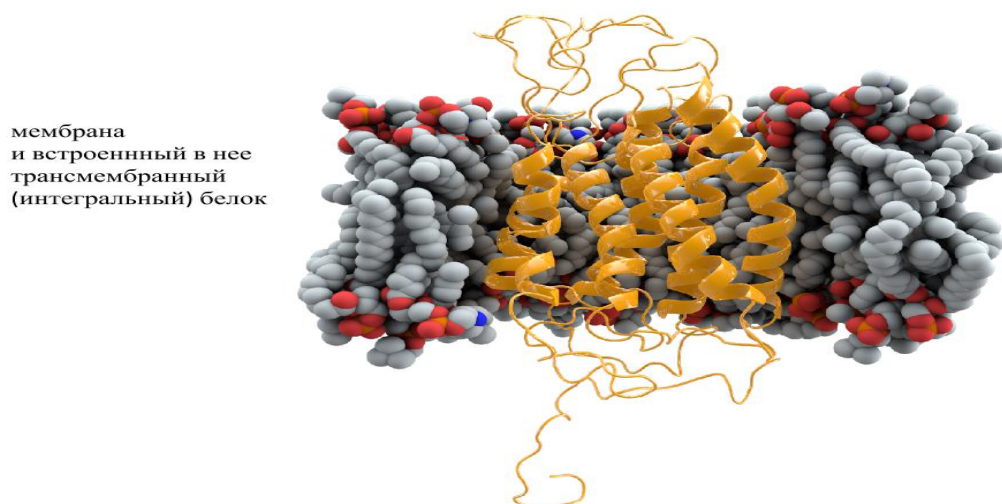


Рис. 7. Мембрана и встроенный в нее рецептор
 Таким образом, биологически активные вещества белковой природы и их рецепторы обеспечивают **регуляторную функцию белков.**
 9. Кроме того, белки пищи для животных выполняют **энергетическую функцию** и **функцию источника незаменимых аминокислот.** При

голодании собственные белки используются в качестве энергетического субстрата в последнюю очередь — когда израсходованы запасы гликогена и жира. Это может приводить к падению мышечной массы, заболеваниям кожи, возникновению язв и др.

10. В ряде случаев белки выполняют **запасающую функцию**. Чаще всего это происходит в структурах, связанных с размножением. Такие белки откладываются в семенах многих растений (алеироновые зерна), в яйцах животных (овальбумин).

Таким образом, белки выполняют все основные функции в живом организме, кроме функций хранения и передачи наследственной информации.

основы ферментативного катализа

Катализаторы — это вещества, которые ускоряют реакции, но сами при этом не расходуются. В живых клетках основным катализатором являются ферменты. Очень немногие реакции катализируются молекулами РНК, такие РНК называются *рибозимы*.

Принцип работы катализатора связан со снижением **энергии активации** — энергии, которой должны обладать молекулы, чтобы вступить в реакцию. Без катализатора очень малая часть молекул при физиологических условиях имеет достаточно энергии, чтобы вступить в реакцию. Катализатор понижает активационный барьер, и благодаря этому больше молекул могут его преодолеть.

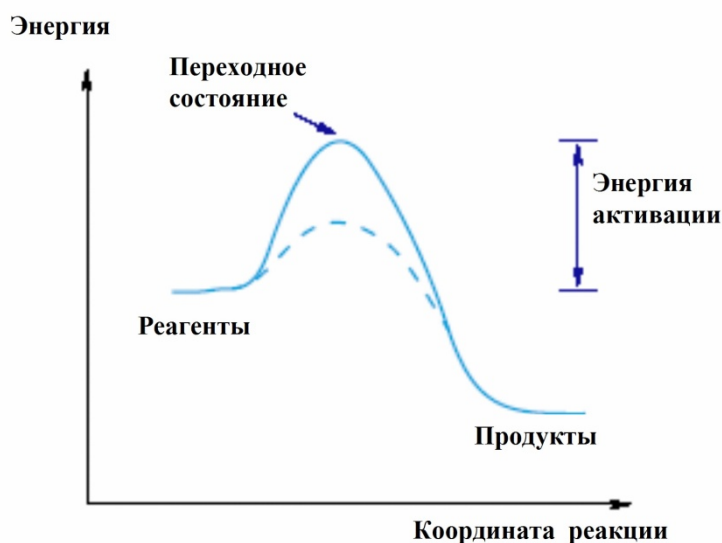
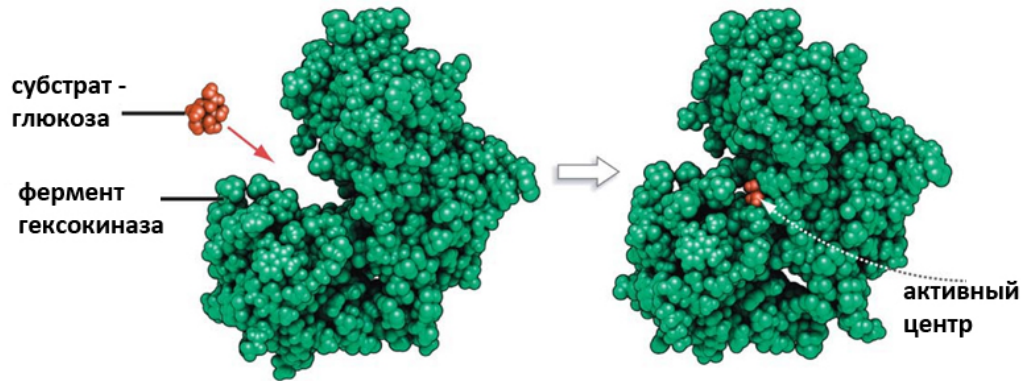


Рис. 8

Принцип действия ферментов основан на очень специфичном узнавании ферментом своего субстрата (исходного вещества в реакции) или нескольких субстратов и эффективном связывании. Молекулы фермента, как правило, очень велики по сравнению с молекулами низкомолекулярных субстратов (или отдельных участков высокомолекулярных субстратов, с которыми они работают). В связывании участвует только небольшой участок фермента —

активный центр, который обычно имеет вид «кармана», куда «прячется»

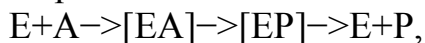


субстрат.

Рис. 9

Связывание фермент-субстрат описывали моделью «ключ-замок», однако согласно современным данным, конформация (пространственная структура) и субстрата, и фермента меняется в результате этого связывания, поэтому предложена новая модель — модель *индуцированного соответствия*, или модель «рука-перчатка». Именно благодаря изменению структуры субстрата при связывании с ферментом снижается энергия активации — измененный субстрат в активном центре фермента находится в напряженном, высокоэнергетическом **переходном состоянии** и легче переходит в продукт. Таким образом, роль фермента состоит в *стабилизации переходного состояния субстрата*.

Ферментативный катализ можно описать уравнением:



где E — фермент (enzyme); A — субстрат; P — продукт; [EA] — временный комплекс фермента с субстратом, [EP] — временный комплекс фермента с продуктом.

Таким образом, видно, что фермент и вступает в реакцию, и образуется в результате, т. е. в итоге не расходуется.

Специфическое связывание субстрата возможно благодаря расположению определенных аминокислотных радикалов на внутренней поверхности активного центра фермента. Остатки, несущие положительный или отрицательный заряд, взаимодействуют с разноименно заряженными группами субстрата, гидрофобные остатки — с его гидрофобными частями. За счет точного пространственного соответствия создается высокоспецифичная поверхность взаимодействия. Благодаря этому ферменты способны «отличать» свой субстрат от очень близких по строению веществ, а также «различать» оптические изомеры, взаимодействуя только с одним из них (этим объясняется поддержание хиральной чистоты, см. тему «Хиральность и оптическая изомерия биомолекул»).

регуляция активности ферментов

В зависимости от конкретных условий внешней и внутренней среды активности ферментов должны меняться в рамках поддержания гомеостаза — постоянства физико-химических параметров внутренней среды клетки и организма. Так, при поступлении глюкозы в кровь должны активироваться

ферменты синтеза гликогена, в виде которого глюкоза запасается, а также ферменты гликолиза — начального этапа окисления глюкозы при клеточном дыхании.

Регуляция бывает двух типов:

- положительная регуляция — активация (повышение активности фермента);
- отрицательная регуляция — ингибирование (понижение активности фермента).

Различают два типа регуляции активности ферментов: *конкурентное ингибирование* и *аллостерическая регуляция*.

конкурентные ингибиторы

Конкурентные ингибиторы «имитируют» субстрат, но не вступают в химическую реакцию. «Мимикрируя» под субстрат, они занимают активный центр фермента и вытесняют субстрат из него, вследствие чего ингибируют реакцию. Иногда они связываются с ферментом очень прочно — тогда наступает необратимое ингибирование. Такие ингибиторы часто являются опасными ядами. Например, фосфорорганические соединения зарин, зоман, V-газы — боевые отравляющие вещества — ингибируют фермент ацетилхолинэстеразу (АХЭ), расщепляющую медиатор ацетилхолин в синаптической щели, что приводит к блокировке передачи нервного импульса. Другие фосфорорганические соединения, слабо токсичные для позвоночных, используются в качестве инсектицидов.

аллостерическая регуляция

Слово «аллостерический» означает «в другом месте» (греч. «аллос» — другой, «стерос» — место). Аллостерические регуляторы могут быть как активаторами, так и ингибиторами, и действуют, связываясь с ферментом не в активном центре, а в другом участке его структуры, который в этом случае называют аллостерическим центром.

Очень распространенными аллостерическими регуляторами ферментов метаболизма являются АТФ и АДФ. Соотношение концентраций АТФ и АДФ характеризует энергетический статус клетки. Так, АТФ ингибирует некоторые ферменты гликолиза (окисления глюкозы), т. к. энергии в клетке уже много. АДФ, напротив, активирует ферменты гликолиза (энергии мало, ее нужно быстрее получать окислением глюкозы). Определенные ферменты практически всех метаболических путей ингибируются *конечным продуктом*, получающимся в результате протекания реакций этого пути (можно сказать, чтобы этого продукта не синтезировалось слишком много).

В данном случае работает универсальный **принцип отрицательной обратной связи**, за счет которого поддерживается гомеостаз в биологических системах. Смысл его в том, что при любом отклонении параметров система саморегулируется так, чтобы свести отклонение к минимуму. Если есть избыток какого-то вещества — ингибируется (замедляется) его синтез и активируется расход. При недостатке определенного вещества активируется его синтез и ингибируется расход.

Литература: [1, 2, 3, 4, 5, 6]

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ ЗНАНИЙ

1. Какова биологическая роль аминов, их распространение в природе, применение.
2. Каково влияние анилина на окружающую среду?
3. Доведите амфотерность аминокислотной кислоты.
4. Как можно получить аминокислоту из метана?
5. Какова биологическая роль пептидов и белков?
6. Четыре уровня организации белковых молекул.
7. Главные направления применения биотехнологий.
8. Значение ДНК и РНК.
9. Пути синтеза белков.
10. Процесс полимеризации.
11. Процесс поликонденсации.
12. Общие физические свойства полимеров.
13. Отрасли применения полиэтилена.
14. Отличие каучука от резины.
15. Мономерами каких органических полимеров являются аминокислоты?
16. Какие элементы входят в состав аминокислот?
17. Какие виды изомерии характерны для аминокислот?
18. Чем обусловлено разнообразие белков?
19. Какая существует связь между аминокислотами и белками?
20. Какие структуры белков вам известны?
21. Какие вещества образуются при гидролизе белков в процессах жизнедеятельности человека и животных?
22. Где белки встречаются в природе и какое их значение?
23. Белковая еда в жизнедеятельности человека.
24. Какая существует связь между аминокислотами и белками?
25. Чем являются белки по своей структуре?

Лекция 10. Тема: АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ. НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ.

Цель: сформировать представления о ДНК и РНК; ввести понятия о нуклеиновых кислотах, нуклеотидах, пиримидиновых и пуриновых основаниях; рассмотреть биологическую роль ДНК и РНК.

Количество часов: 1 час.

План

1. Нуклеиновые кислоты.

Ключевые понятия и термины: нуклеиновые кислоты, ДНК, РНК, азотистое основание, нуклеотид, фосфатная кислота, моносахарид, азотистое

основание, ферменты, нуклеозид, цитозин, рибоза, дезоксирибоза, водородные связи, пиримидиновые и пуриновые основания, биологическая роль, локализация, одноцепочные молекулы, двухцепочные молекулы.

Нуклеиновые кислоты выполняют ряд важных биологических функций, не свойственных другим полимерам: нуклеиновые кислоты обеспечивают хранение и передачу наследственной информации, непосредственно участвуют в механизмах реализации этой информации путем программирования синтеза всех клеточных белков. Структурные единицы нуклеиновых кислот выполняют, кроме того, функции кофакторов в синтезе коферментов, аллостерических эффекторов, принимая тем самым непосредственное участие в обмене веществ, а также в аккумуляции, переносе и трансформации энергии.

Нуклеиновые кислоты (ДНК и РНК), хотя относятся к сложным высокомолекулярным соединениям, состоят из небольшого числа индивидуальных химических компонентов более простого строения. Так, при полном гидролизе нуклеиновых кислот (нагревание в присутствии хлорной кислоты) в гидролизате обнаруживаются пуриновые и пиримидиновые основания, углеводы (рибоза и дезоксирибоза) и фосфорная кислота.

Продукты гидролиза нуклеиновых кислот

ДНК	РНК
H_3PO_4	H_3PO_4
Дезоксирибоза	Рибоза
Аденин	Аденин
Г уанин	Г уанин
Цитозин	Цитозин
Тимин	Урацил

Видно, что в молекуле ДНК углевод представлен дезоксирибозой, а в молекуле РНК — рибозой, отсюда и их названия: дезоксирибонуклеиновая (ДНК) и рибонуклеиновая (РНК) кислоты. Кроме того, они содержат фосфорную кислоту, по два пуриновых и по два пиримидиновых основания; отличия касаются только пиримидиновых оснований: в ДНК содержится тимин, а в РНК — урацил.

Углеводы (рибоза и дезоксирибоза) в молекулах ДНК и РНК находятся в *β*-D-рибофуранозной форме следующего строения.

В основе структуры пуриновых и пиримидиновых оснований лежат два ароматических гетероциклических соединения - пурин и пиримидин.

Видно, что молекула пурина состоит из двух конденсированных колец: пиримидина и имидазола.

В составе нуклеиновых кислот встречаются три главных пиримидиновых основания: урацил, цитозин и тимин, следующего строения:
Два пуриновых основания, постоянно встречающихся в гидролизатах нуклеиновых кислот, имеют следующее строение:

Относительно локализации и количественного содержания нуклеиновых кислот в клетках получены определенные данные. Доказано, что количественное содержание ДНК в клетках одного и того же организма отличаются удивительным постоянством и исчисляется несколькими пикограммами, однако в клетках разных видов живых организмов имеются существенные количественные различия в содержании ДНК. Хорошо известно также, что ДНК преимущественно сосредоточена в ядре, а в митохондриях и хлоропластах содержится небольшой процент клеточной ДНК. В отношении РНК нет точных количественных данных, поскольку содержание их в разных клетках в значительной степени определяется интенсивностью синтеза белка. На долю РНК приходится около 5-10% от общей массы клетки. Современная классификация различных типов клеточной РНК основывается на данных топографии, функции и молекулярной массе. В соответствии с этим различают три главных вида РНК; матричная РНК (мРНК) составляет 2-3% от всей клеточной РНК, рибосомная РНК (рРНК) — около — 80-85%, транспортная РНК (тРНК) около 16%, отличающихся различным нуклеотидным составом.

Зная химический состав нуклеиновых кислот, рассмотрим вопрос о порядке соединения нуклеотидов в нуклеиновых кислотах.

Для понимания ряда особенностей структуры ДНК важное значение имеют закономерности количественного содержания азотистых оснований (пуриновые и пиримидиновые основания обозначают начальными буквами соответствующего названия):

- 1) молярная доля пуринов равна молярной доле пиримидинов:
- 2) количество аденина и цитозина равно количеству гуанина и тимина:
- 3) количество аденина равно количеству тимина, а количество гуанина равно количеству цитозина: соответственно
- 4) кроме того, существенным для характеристики вида (таксономическое значение) оказался так называемый коэффициент специфичности, отражающий отношение:

Это отношение часто выражают в молярных процентах ($G + C$), или процентах ГЦ-пар. Для животных и большинства растений этот коэффициент ниже единицы (от 0,54 до 0,94), у микроорганизмов он колеблется в значительных пределах (от 0,45 до 2,57).

Известно, что структурной единицей нуклеиновых кислот являются мономерные молекулы, получившие название мононуклеотидов. Следовательно, нуклеиновые кислоты представляют собой полинуклеотиды.

Это продукты полимеризации мононуклеотидов, число и последовательность расположения которых в цепях ДНК и РНК определяются в строгом соответствии с программой, заложенной в молекуле матрицы. Мононуклеотиды легко образуются при гидролизе ДНК и РНК в присутствии нуклеаз. Мононуклеотиды состоят из трех специфических компонентов: азотистого основания, углевода и фосфорной кислоты. В этой «триаде» мононуклеотида углевод занимает среднее положение. Отметим также, что соединения азотистого (любого) основания и углевода (пентозы) получили название нуклеозидов. Они легко образуются из мононуклеотида гидролитическим отщеплением фосфорной кислоты в присутствии щелочи или при участии специфических ферментов - нуклеотидаз.

Нуклеозиды содержат пуриновое или пиримидиновое основание, соединенное с углеводом N-гликозидной связью. Имеются два типа нуклеозидов, α- и β-, определяемые природой углеводного компонента. В составе нуклеиновых кислот обнаруживаются только β-нуклеозиды. Например, адениловая кислота, получившая также название аденозин-5-монофосфорной кислоты (или сокращенно АМФ) и цитидиловая кислота, называемая, кроме того, цитидин-5'- монофосфорной кислотой (сокращенно ЦМФ).

В табл. суммированы состав и названия (включая тривиальные и сокращенные обозначения) нуклеозидов и нуклеотидов (с тем добавлением, что в случае РНК они называются рибонуклеотидами, а в случае ДНК - дезоксирибонуклеотидами).

Таблица 5

Название нуклеозидов и мононуклеотидов

Азотистые основания	Нуклеозиды (основание+ углевод)	Мононуклеотиды (нуклеозиды + НЗРО ₄)	Сокращенное обозначение
	Аденозин Гуанозин Уридин Цитидин Тимидин	Адениловая кислота Гуаниловая кислота Уридиловая » Цитидиловая » Тимидиловая »	АМФ ГМФ УМФ ЦМФ ТМФ

Мононуклеотиды и их производные, а также динуклеотиды присутствуют в клетках в свободном виде и играют важную роль в обмене веществ. В частности, нуклеотидную структуру имеют многие коферменты, включая коферменты оксидоредуктаз. Мононуклеотиды, присоединяя остаток фосфора, образуют фосфоангидридную связь (наподобие связи, имеющейся у пиродифосфата) и превращаются в нуклеозиддифосфаты; последние, присоединяя еще один остаток фосфата, образуют нуклеозидтрифосфаты (НТФ).

Свободные НТФ в клетках являются предшественниками при ферментативном синтезе ДНК и РНК. Они служат переносчиками ряда химических веществ при синтезе других биополимеров (например, уридиндифосфат в переносе глюкозы). Одной из важнейших функций нуклеозидди- и нуклеозидтрифос- фатов и в особенности АТФ является участие в энергетическом обмене.

Под первичной структурой нуклеиновых кислот понимают порядок, последовательность расположения моноклеотидов в полинуклеотидной цепи ДНК и РНК. Она стабилизируется 3,5 -фосфодиэфирными связями. Поскольку молекулярная масса нуклеиновых кислот колеблется в широких пределах (от $2 \cdot 10^4$ до 10^{10} — 10^{11} дальтон), установить первичную структуру всех известных РНК и особенно ДНК представляется задачей весьма сложной.

В соответствии с моделью Уотсона и Крика, предложенной в 1953 г. на основании ряда аналитических данных, а также рентгеноструктурного анализа, молекула ДНК состоит из двух цепей, образуя правовращающую спираль, в которую обе полинуклеотидные цепи закручены вокруг одной и той же оси.

Удерживаются цепи благодаря водородным связям, образующимся между их азотистыми основаниями (рис.8). Обе цепи полинуклеотидов в биспиральной молекуле ДНК имеют строго определенное пространственное расположение, при котором азотистые основания находятся внутри, а фосфорильные и углеводные компоненты — снаружи.

Детальный анализ всевозможных вариантов образования водородных связей между основаниями показал, что в биспиральной молекуле ДНК основания уложены парами: пурин из одной цепи и пиримидин из другой. Поскольку и ориентация оснований на плоскости не является, очевидно, произвольной и так как основания в полинуклеотидах содержатся в лактамной форме, наиболее вероятными были признаны пары аденин — тимин и гуанин — цитозин. Следует указать, что этот способ спаривания оснований получил в дальнейшем полное экспериментальное подтверждение.

Избирательность взаимодействия А-Т и Г-Ц пар (см. схему) принято выражать термином *комплементарность*, а соответствующие азотистые основания называют *комплементарными*. Стабильность А-Т оснований обеспечивается двумя водородными связями, а Г-Ц пар — тремя, что в свою очередь определяется особенностями расположения функциональных групп азотистых оснований. Длина водородных связей между основаниями составляет около 0,3 нм. Таким образом, комплементарными оказываются не только отдельные основания, но и дезоксирибонуклеотидные цепи ДНК в целом, способствующие образованию весьма компактной структуры и стабилизации всей молекулы.

Видно, что обе цепи в молекуле ДНК имеют противоположную полярность. Это означает, что межнуклеотидная связь в одной цепи имеет направление 5' -3', а в другой — 3' -5'. Как увидим ниже, подобная

направленность цепей имеет важное биологическое значение при репликации и транскрипции молекулы ДНК.

Литература: [[1](#), [2](#), [3](#), [4](#), [5](#), [6](#)]

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ ЗНАНИЙ

1. Какие группы атомов и типы связи наиболее характерны для большинства белковых молекул?
2. Какая структура обуславливает специфическую биологическую активность белковой молекулы?
3. Что обозначает приставка в слове дезоксирибоза?
4. Значение РНК и ДНК.
5. История открытия ДНК И РНК?
6. Кто открыл ДНК?

Лекция 11. Тема: БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ.

Цель: сформировать общее представление о витаминах; рассмотреть классификацию и обозначения витаминов; ввести понятия об авитаминозах, гипер- и гиповитаминозах; ввести понятие о ферментах как биологических катализаторах белковой природы; рассмотреть особенности строения и свойств ферментов в сравнении с неорганическими катализаторами; ознакомить с применением ферментов в промышленности; сформировать понятие о гормонах; ознакомить с классификацией гормонов и отдельными представителями; сформировать представление о лекарствах как химиотерапевтических препаратах; рассмотреть отдельные группы лекарств, способы их безопасного применения.

Количество часов: 1 час.

План

1. Ферменты.
2. Витамины.
3. Гормоны.
4. Лекарства.

Ключевые понятия и термины: витамины, классификация витаминов, обозначения витаминов, аскорбиновая кислота, ферменты, биологические катализаторы, гормоны, классификация гормонов, лекарства, химиотерапевтические препараты, авитаминоз гиповитаминоз, гипervитаминоз, функции витаминов, свойства гормонов, высокая физиологическая активность, дистанционное действие, быстрое разрушение в тканях, непрерывное продуцирование, химиотерапия, фармакология.

Ферменты – это особый вид протеинов, которым природой отведена роль катализаторов разных химических процессов. Этот термин постоянно на слуху, правда, далеко не все понимают, что такое фермент или энзим, какие функции выполняет это вещество, а также чем отличаются ферменты от энзимов и отличаются ли вообще. Все это сейчас и узнаем. Без этих веществ ни люди, ни животные не смогли бы переваривать пищу. А впервые к применению ферментов в быту человечество прибегло более 5 тысяч лет тому назад, когда наши предки научились хранить молоко в «посуде» из желудков животных. В таких условиях под воздействием сычужного фермента молоко превращалось в сыр. И это только один из примеров работы энзима в качестве катализатора, ускоряющего биологические процессы.

Сегодня ферменты незаменимы в промышленности, они важны для производства сахара, маргаринов, йогуртов, пива, кожи, текстиля, спирта и даже бетона. В моющих средствах и стиральных порошках также присутствуют эти полезные вещества – помогают выводить пятна при низких температурах. Содержание: История открытия Структура: цепь из тысяч аминокислот Биохимические свойства Как работают в организме Гипер- и гипоактивность Катализатор и не только Факторы, определяющие активность энзимов Ферменты для пищеварения Катализаторы в продуктах Экстремофилы и промышленность

ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ

Энзим в переводе с греческого означает «закваска». А открытие этого вещества человечество обязано голландцу Яну Баптисту Ван-Гельмонту, жившему в XVI веке. В свое время он весьма заинтересовался спиртовым брожением и в ходе исследования нашел неизвестное вещество, ускоряющее этот процесс. Голландец назвал его *fermentum*, что в переводе означает «брожение». Затем, почти тремя веками позже, француз Луи Пастер, также наблюдая за процессами брожения, пришел к выводу, что ферменты – не что иное, как вещества живой клетки. А через некоторое время немец Эдуард Бухнер добыл фермент из дрожжей и определил, что это вещество не является живым организмом. Он также дал ему свое название – «зимаза». Еще несколькими годами позже другой немец Вилли Кюне предложил все белковые катализаторы разделить на две группы: ферменты и энзимы. Причем вторым термином он предложил называть «закваску», действия которой распространяются вне живых организмов. И лишь 1897 год положил конец всем научным спорам: оба термина (энзим и фермент) решено использовать как абсолютные синонимы.

СТРУКТУРА: ЦЕПЬ ИЗ ТЫСЯЧ АМИНОКИСЛОТ

Все ферменты являются белками, но не все белки – ферменты. Как и другие протеины, энзимы состоят из аминокислот. И что интересно, на создание каждого фермента уходит от ста до миллиона аминокислот, нанизанных, словно жемчуг на нить. Но эта нить не бывает ровной – обычно изогнута в сотни раз. Таким образом, создается трехмерная уникальная для каждого фермента структура. Между тем, молекула энзима – сравнительно крупное

образование, и лишь небольшая часть его структуры, так называемый активный центр, участвует в биохимических реакциях. Каждая аминокислота соединена с другой определенным типом химической связи, а каждый фермент имеет свою уникальную последовательность аминокислот. Для создания большинства из них используются примерно по 20 видов. Даже незначительные изменения последовательности аминокислот могут кардинально менять внешний вид и «таланты» фермента.

БИОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Хотя при участии ферментов в природе происходит огромное количество реакций, но все они могут быть разделены на 6 категорий. Соответственно, каждая из этих шести реакций протекает под влиянием определенного типа ферментов. Реакции при участии энзимов: Окисление и восстановление. Ферменты, участвующие в этих реакциях, называются оксидоредуктазами. В качестве примера можно вспомнить как, алкогольдегидрогеназы преобразуют первичные спирты в альдегид. Реакция переноса группы. Ферменты, благодаря которым происходят эти реакции, называются трансферазами. Они обладают умением перемещать функциональные группы от одной молекулы к другой. Так происходит, например, когда аланинаминотрансферазы перемещают альфа-аминогруппы между аланином и аспаратом. Также трансферазы перемещают фосфатные группы между АТФ и другими соединениями, а из остатков глюкозы создают дисахариды. Гидролиз. Гидролазы, участвующие в реакции, умеют разрывать одинарные связи, добавляя элементы воды. Создание или удаление двойной связи. Этот вид реакций негидролитическим путем происходит при участии лиазы. Изомеризация функциональных групп. Во многих химических реакциях положение функциональной группы изменяется в пределах молекулы, но сама молекула состоит из того же количества и типов атомов, что были до начала реакции. Иными словами, субстрат и продукт реакции являются изомерами. Такого типа трансформации возможны под влиянием ферментов изомеразы. Образование одинарной связи с устранением элемента воды. Гидролазы разрушают связь, добавляя в молекулу элементы воды. Лиазы осуществляют обратную реакцию, удаляя водную часть из функциональных групп. Таким образом, создают простую связь.

КАК РАБОТАЮТ В ОРГАНИЗМЕ

Ферменты ускоряют практически все химические реакции, происходящие в клетках. Они имеют жизненно важное значение для человека, облегчают пищеварение и ускоряют метаболизм. Некоторые из этих веществ помогают разрушать слишком большие молекулы на более мелкие «куски», которые организм сможет переварить. Другие наоборот связывают мелкие молекулы. Но ферменты, говоря научным языком, обладают высокой селективностью. Это значит, что каждое из этих веществ способно ускорять только определенную реакцию. Молекулы, с которыми «работают» ферменты, называются субстратами. Субстраты в свою очередь создают связь с частью фермента, именуемой активным центром. Существуют два принципа, объясняющие специфику взаимодействия ферментов и субстратов. В так

называемой модели «ключ-замок» активный центр фермента занимает в субстрате место строго определенной конфигурации. Согласно другой модели, оба участника реакции, активный центр и субстрат, меняют свои формы, чтобы соединиться. По какому бы принципу ни происходило взаимодействие результат всегда одинаковый – реакция под воздействием энзима протекает во много раз быстрее. Вследствие такого взаимодействия «рождаются» новые молекулы, которые потом отделяются от фермента. А вещество-катализатор продолжает выполнять свою работу, но уже при участии других частиц.

ГИПЕР- И ГИПОАКТИВНОСТЬ

Бывают случаи, когда энзимы выполняют свои функции с неправильной интенсивностью. Чрезмерная активность вызывает чрезмерное формирование продукта реакции и дефицит субстрата. В результате – ухудшение самочувствия и серьезные болезни. Причиной гиперактивности энзима может быть как генетическое нарушение, так и избыток витаминов или микроэлементов, используемых в реакции. Гипоактивность ферментов может даже стать причиной смерти, когда, например, энзимы не выводят из организма токсины либо возникает дефицит АТФ. Причиной такого состояния также могут быть мутированные гены или, наоборот, гиповитаминоз и дефицит других питательных веществ. Кроме того, пониженная температура тела аналогично замедляет функционирование энзимов.

КАТАЛИЗАТОР И НЕ ТОЛЬКО

Сегодня можно часто услышать о пользе ферментов. Но что такое эти вещества, от которых зависит работоспособность нашего организма? Энзимы – это биологические молекулы, жизненный цикл которых не определяется рамками от рождения и смерти. Они просто работают в организме до тех пор, пока не растворятся. Как правило, это происходит под воздействием других ферментов. В процессе биохимической реакции они не становятся частью конечного продукта. Когда реакция завершена, фермент покидает субстрат. После этого вещество готово снова приступить к работе, но уже на другой молекуле. И так продолжается столько, сколько необходимо организму. Уникальность ферментов в том, что каждый из них выполняет только одну, ему отведенную функцию. Биологическая реакция происходит только тогда, когда фермент находит правильный для него субстрат. Это взаимодействие можно сравнить с принципом работы ключа и замка – только правильно подобранные элементы смогут «сработаться». Еще одна особенность: они могут работать при низких температурах и умеренном рН, а в роли катализаторов являются более стабильными, чем любые другие химические вещества. Ферменты в качестве катализаторов ускоряют процессы метаболизма и другие реакции. Как правило, эти процессы состоят из определенных этапов, каждый из которых требует работы определенного энзима. Без этого цикл преобразования или ускорения не сможет завершиться. Пожалуй, из всех функций ферментов наиболее известна – роль катализатора. Это значит, что энзимы комбинируют химические реагенты

таким образом, чтобы снизить энергетические затраты, необходимые для более быстрого формирования продукта. Без этих веществ химические реакции протекали бы в сотни раз медленнее. Но на этом способности энзимов не исчерпываются. Все живые организмы содержат энергию, необходимую им для продолжения жизни. Аденозинтрифосфат, или АТФ, это своего рода заряженная батарейка, которая снабжает клетки энергией. Но функционирование АТФ невозможно без ферментов. И главный энзим, производящий АТФ, – синтаза. Для каждой молекулы глюкозы, которая трансформируется в энергию, синтаза производит около 32-34 молекул АТФ. Помимо этого, энзимы (липаза, амилаза, протеаза) активно применяются в медицине. В частности, служат компонентом ферментативных препаратов, таких как «Фестал», «Мезим», «Панзинорм», «Панкреатин», применяемых для лечения несварения желудка. Но некоторые энзимы способны также влиять на кровеносную систему (растворяют тромбы), ускорять заживление гнойных ран. И даже в противораковой терапии также прибегают к помощи ферментов.

ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ АКТИВНОСТЬ ЭНЗИМОВ

Поскольку энзим способен ускорять реакции во много раз, его активность определяется так называемым числом оборотов. Этот термин обозначает количество молекул субстрата (реагирующего вещества), которую способна трансформировать 1 молекула фермента за 1 минуту. Однако существует ряд факторов, определяющих скорость реакции: Концентрация субстрата. Увеличение концентрации субстрата ведет к ускорению реакции. Чем больше молекул действующего вещества, тем быстрее протекает реакция, поскольку задействовано больше активных центров. Однако ускорения возможно только до тех пор, пока не задействуются все молекулы фермента. После этого, даже повышение концентрации субстрата не приведет к ускорению реакции. Температура. Обычно повышение температуры ведет к ускорению реакций. Это правило работает для большинства ферментативных реакций, но только до тех пор, пока температура не поднимется выше 40 градусов по Цельсию. После этой отметки скорость реакции, наоборот, начинает резко снижаться. Если температура опустится ниже критической отметки, скорость ферментативных реакций повысится снова. Если температура продолжает расти, ковалентные связи рушатся, а каталитическая активность фермента теряется навсегда. Кислотность. На скорость ферментативных реакций также влияет показатель рН. Для каждого фермента существует свой оптимальный уровень кислотности, при котором реакция проходит наиболее адекватно. Изменение уровня рН сказывается на активности фермента, а значит, и скорости реакции. Если изменения слишком велики, субстрат теряет способность связываться с активным ядром, а энзим больше не может катализировать реакцию. С восстановлением необходимого уровня рН, активность фермента также восстанавливается.

ФЕРМЕНТЫ ДЛЯ ПИЩЕВАРЕНИЯ

Ферменты, присутствующие в человеческом организме, можно разделить на 2 группы: метаболические; пищеварительные. Метаболические «работают» над нейтрализацией токсических веществ, а также способствуют выработке энергии и белков. Ну и, конечно, ускоряют биохимические процессы в организме. За что отвечают пищеварительные – понятно из названия. Но и здесь срабатывает принцип селективности: определенный тип ферментов влияет только на один вид пищи. Поэтому для улучшения пищеварения можно прибегнуть к маленькой хитрости. Если организм плохо переваривает что-то из еды, значит надо дополнить рацион продуктом, содержащим фермент, который способен расщепить трудно перевариваемую пищу. Пищевые ферменты – катализаторы, которые расщепляют продукты питания до состояния, в котором организм способен поглощать из них полезные вещества. Пищеварительные энзимы бывают нескольких типов. В человеческом организме разные виды ферментов содержатся на разных участках пищеварительного тракта.

РОТОВАЯ ПОЛОСТЬ

На этом этапе на пищу воздействует альфа-амилаза. Она расщепляет углеводы, крахмалы и глюкозу, которые содержатся в картофеле, фруктах, овощах и других продуктах питания.

ЖЕЛУДОК

Здесь пепсин расщепляет белки до состояния пептидов, а желатиназа – желатин и коллаген, содержащиеся в мясе.

ПОДЖЕЛУДОЧНАЯ ЖЕЛЕЗА

На этом этапе «работают»: трипсин – отвечает за расщепление белков; альфа-химотрипсин – помогает усвоению протеинов; эластазы – расщепляют некоторые виды белков; нуклеазы – помогают расщеплять нуклеиновые кислоты; стеапсин – способствует усвоению жирной пищи; амилаза – отвечает за усвоение крахмалов; липаза – расщепляет жиры (липиды), содержащиеся в молочных продуктах, орехах, маслах и мясе.

ТОНКАЯ КИШКА

Над пищевыми частицами «колдуют»: пептидазы – расщепляют пептидные соединения к уровню аминокислот; сахараза – помогает усваивать сложные сахара и крахмалы; мальтаза – расщепляет дисахариды к состоянию моносахаридов (солодовый сахар); лактаза – расщепляет лактозу (глюкозу, содержащуюся в молочных продуктах); липаза – способствует усвоению триглицеридов, жирных кислот; эрепсин – воздействует на протеины; изомальтаза – «работает» с мальтозой и изомальтозой.

ТОЛСТЫЙ КИШЕЧНИК

Здесь функции ферментов выполняют: кишечная палочка – отвечает за переваривание лактозы; лактобактерии – влияют на лактозу и некоторые другие углеводы. Кроме названных энзимов, существуют еще: диастаза – переваривает растительный крахмал; инвертаза – расщепляет сахарозу (столовый сахар); глюкоамилаза – превращает крахмал в глюкозу; альфа-галактозидаза – способствует перевариванию бобов, семян, соевых продуктов, корневых овощей и листовых; бромелайн – фермент, полученный

из ананасов, способствует расщеплению разных видов белков, эффективен при разных уровнях кислотности среды, обладает противовоспалительными свойствами; папаин – фермент, выделенный из сырой папайи, способствует расщеплению мелких и крупных протеинов, эффективен в широком диапазоне субстратов и кислотности. целлюлаза – расщепляет целлюлозу, растительные волокна (в человеческом организме не обнаружена); эндопротеаза – расщепляет пептидные связи; экстракт бычьей желчи – энзим животного происхождения, стимулирует моторику кишечника; панкреатин – фермент животного происхождения, ускоряет переваривание жиров и белков; панкрелипаза – животный фермент, способствует усвоению белков, углеводов и липидов; пектиназа – расщепляет полисахариды, содержащиеся во фруктах; фитаза – способствует усвоению фитиновой кислоты, кальция, цинка, меди, марганца и других минералов; ксиланаза – расщепляет глюкозу из зерновых.

КАТАЛИЗАТОРЫ В ПРОДУКТАХ

Ферменты имеют решающее значение для здоровья, поскольку помогают организму расщеплять пищевые компоненты до состояния, пригодного для использования питательных веществ. Кишечник и поджелудочная железа производят широкий спектр ферментов. Но кроме этого, многие из полезных веществ, способствующих пищеварению, содержатся также и в некоторых продуктах. Ферментированные продукты являются практически идеальным источником полезных бактерий, необходимых для правильного пищеварения. И в то время, когда аптечные пробиотики «работают» только в верхнем отделе пищеварительной системы и часто не добираются до кишечника, эффект от ферментативных продуктов ощущается во всем желудочно-кишечном тракте.

Коронавирусы: COVID-19

Антибиотики для профилактики и лечения COVID-19: на сколько эффективны Самые распространенные «офисные» болезни Убивает ли водка коронавирус Как остаться живым на наших дорогах? Например, абрикосы содержат в себе смесь полезных энзимов, в том числе инвертазу, которая отвечает за расщепление глюкозы и способствует быстрому высвобождению энергии. Натуральным источником липазы (способствует более быстрому перевариванию липидов) может послужить авокадо. В организме это вещество производит поджелудочная железа. Но дабы облегчить жизнь этому органу, можно побаловать себя, например, салатом с авокадо – вкусно и полезно. Кроме того, что банан, пожалуй, самый известный источник калия, он также поставляет в организм амилазу и мальтазу. Амилаза содержится также в хлебе, картофеле, крупах. Мальтаза способствует расщеплению мальтозы, так называемого солодового сахара, который в обилии представлен в пиве и кукурузном сиропе. Другой экзотический фрукт – ананас содержит в себе целый набор энзимов, в том числе и бромелайн. А он, согласно некоторым исследованиям, еще и обладает противораковыми и противовоспалительными свойствами.

ЭКСТРЕМОФИЛЫ И ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Экстремофилы – это вещества, способны сохранять жизнедеятельность в экстремальных условиях. Живые организмы, а также ферменты, позволяющие им функционировать, были найдены в гейзерах, где температура близка к точке кипения, и глубоко во льдах, а также в условиях крайней солености (Долина Смерти в США). Кроме того, ученые находили энзимы, для которых уровень рН, как оказалось, также не принципиальное требование для эффективной работы. Исследователи с особым интересом изучают ферменты-экстремофилы, как вещества, которые могут быть широко использованы в промышленности. Хотя и сегодня энзимы уже нашли свое применение в индустрии как биологически и экологически чистые вещества. К применению энзимов прибегают в пищевой промышленности, косметологии, производстве бытовой химии. Более того, «услуги» ферментов в таких случаях обходятся дешевле, чем синтетических аналогов. Кроме того, натуральные вещества являются биоразлагаемыми, что делает их использование безопасным для экологии. В природе существуют микроорганизмы, способные расщепить ферменты на отдельные аминокислоты, которые затем становятся компонентами новой биологической цепочки. Но это, как говорится, уже совсем другая история.

Витамины (лат. *vita* — жизнь) — группа низкомолекулярных органических соединений, необходимых для нормального функционирования гетеротрофного организма.

К витаминам не относят микроэлементы и незаменимые аминокислоты.

История открытия витаминов

До XIX века о существовании витаминов ничего не было известно, хотя люди периодически сталкивались с симптомами авитаминозов. Обычно причины болезненного состояния списывались на инфекцию.

Особенно страдали от нехватки витаминов мореплаватели. Многие витамины содержатся в овощах и фруктах, являющихся скоропортящимися продуктами. Поэтому в экспедиции их обычно не брали. В результате путешественники страдали и часто умирали от авитаминозов.

Известно, что одним из первых цитрусовые для лечения цинги у матросов предложил применять шотландский врач Джеймс Линд в 1747 году.

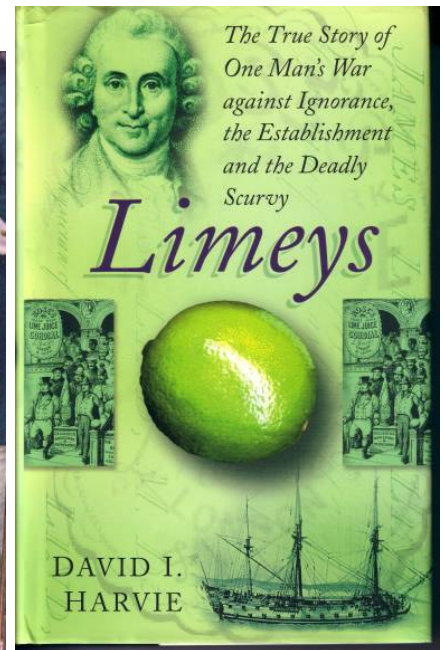


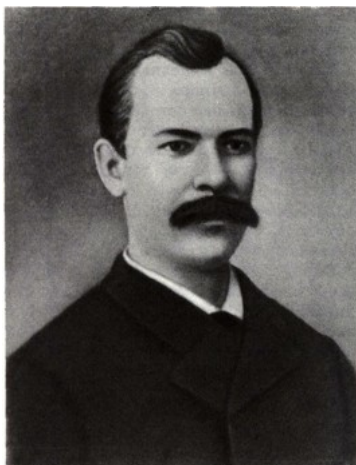
Рис. Джеймс Линд и его работа

Джеймс Кук ввел в корабельный рацион кислую капусту, солодовое сусло и подобие цитрусового сиропа. В результате в путешествии от цинги не погиб ни один матрос. В 1795 году лимоны и другие цитрусовые стали стандартной добавкой к рациону британских моряков.

В 1880 году советский педиатр **Николай Иванович Лунин** экспериментально доказал, что "... в молоке, помимо казеина, жира, молочного сахара и солей, содержатся еще другие вещества, незаменимые для питания. Представляет большой интерес исследовать эти вещества и изучить их значение для питания».

Лунин проводил эксперименты на мышах. Были взяты две группы мышей. Одних кормил "искусственным молоком", которое состояло исключительно из казеина (молочного белка), жира, молочного сахара, минеральных солей и воды. Мыши, питающиеся таким молоком, вскоре начинали терять в весе и погибали. Мыши из другой группы, которым давали в пищу натуральное молоко, росли здоровыми и крепкими.

Эксперимент Н. И. Лунина







Начало эксперимента	Ход эксперимента	Результат эксперимента
1 группа 	Кормил подопытных мышей цельным коровьим молоком.	 Нормально развивались
2 группа 	Скармливал подопытным мышам по отдельности все известные элементы, из которых состоит коровье молоко: сахар, белки, жиры, углеводы, соли.	 Погибли

Рис. Н. И. Лунин и его эксперимент

исследование бери-бери



1912 год — польский химик Казимир Функ ввел термин «витамин». Функ определил химический состав вещества, выделенного из рисовых отрубей, и, обнаружив в нем аминогруппу, назвал его «витамин»: от латинских слов «vita» (жизнь) и «amine» (азот). И хотя не все витамины содержат азот, термин этот сохранился.

1916 год — витамин А: вещество, стимулирующее рост;

1935 год — витамином К (koagulations vitamin) (датский химик Хенрик Дам, Нобелевская премия в 1943 году;

1936 год -- тиамином (витамин В1);

1936 год - получены первые препараты витамина Е путем экстракции из масел ростков зерна.

1938 год — немецкий химик Рихард Кун определил формулу и синтезировал флавин (витамина В2), вещество, «необходимое для питания» (цит. Лунин), содержащееся в молоке.

Роль витаминов в организме человека

Витамины не имеют существенного пластического и энергетического значения для организма человека.

Большую часть витаминов организм не способен синтезировать сам. Эти витамины должны быть неотъемлемой частью пищевого рациона человека. Источниками витаминов для человека являются пищевые продукты растительного и животного происхождения. С пищей витамины поступают в готовом виде, или в форме **провитамин**ов, из которых в организме образуются витамины. Некоторые витамины синтезируются микрофлорой кишечника.

Витамины делят на:

- **жирорастворимые витамины:** А, D, Е, К;
- **водорастворимые витамины:** С, Р и витамины группы В.

Жирорастворимые витамины накапливаются в жировой ткани и печени.

Водорастворимые витамины в организме не накапливаются, при избытке выводятся с водой. Поэтому чаще наблюдаются гиповитаминозы водорастворимых витаминов и гипервитаминозы жирорастворимых витаминов.

Большинство витаминов являются **коферментами** (структурными единицами ферментов) или их предшественниками. Поэтому, многие авитаминозы можно рассматривать как патологические состояния, возникающие из-за выпадения функций тех или других коферментов. Однако в настоящее время механизм возникновения многих авитаминозов ещё неясен.

Интересно, что фармацевтические антибиотики (например, из группы сульфаниламидных) напоминают по своим химическим признакам витамины, необходимые для бактерий. Такие "замаскированные под витамины" вещества захватываются бактериями, при этом блокируются активные центры бактериальной клетки, нарушается её обмен, и происходит гибель бактерий.

Витаминология — медико-биологическая наука, изучающая структуру и механизмы действия витаминов, а также их применение в лечебных и профилактических целях.

В клетке могут происходить процессы свободнорадикального окисления, когда происходит прямое присоединение кислорода к окисляемым веществам. Оно осуществляется без помощи ферментов и носит разрушительный характер. Поэтому организм нуждается в **антиоксидантах** — веществах, препятствующих свободнорадикальному окислению веществ. Витамины С, Е, Р связывают свободные радикалы, предупреждая образование ядовитых соединений.

При недостатке или переизбытке в организме какого-либо витамина наступает патологическое состояние, характеризующееся определенным набором симптомов (**синдромом**).

Гиповитаминоз — патологическое состояние, связанное с недостатком в организме определенного витамина.

Авитаминоз — тяжелое патологическое состояние, связанное с отсутствием в организме определенного витамина.

Гипервитаминоз — патологическое состояние, связанное с избытком в организме определенного витамина.

Наличие некоторых витаминов зависит от их поступления с пищевыми продуктами (незаменимые витамины). Они поступают в готовом виде, либо в виде провитаминов, которые превращаются в витамины в процессе метаболизма.

Водорастворимые витамины:

витамины группы В — входят в состав многих ферментов; содержатся в продуктах; некоторые синтезируются кишечными симбионтами;

витамин С, или аскорбиновая кислота — необходим для нормального формирования соединительной ткани; поступает с пищей; при его недостатке развивается цинга;

витамин К — фактор свертываемости крови; образуется кишечными симбионтами;

Жирорастворимые витамины:

витамин А (ретинол) — необходим для образования зрительного пигмента — **родопсина**, при его недостатке развиваются нарушения зрения; поступает в организм с пищей животного происхождения или синтезируется в организме из провитамина витамина А — каротина, содержащегося в красно-оранжевых плодах и корнеплодах;

витамин Д — участвует в минерализации костной ткани, его активная форма формируется в организме при ультрафиолетовом облучении, поэтому связанное с ним заболевание — **рахит** — может развиваться при недостатке самого витамина или при недостатке ультрафиолета в зимнее время в северных районах.

витамин Е (токоферол) — участвует в репродуктивной функции и иммунной защите; поступает с пищей;

Содержание витаминов в продуктах заметно снижается при их длительном хранении и кулинарной обработке.

Авитаминозы и гиповитаминозы могут возникать не только в случае отсутствия витаминов в пище, но и при нарушении их всасывания при заболеваниях желудочно-кишечного тракта. Состояние гиповитаминоза может возникнуть и при обычном поступлении витаминов с пищей, но возросшем их потреблении (во время беременности, интенсивного роста), а также в случае подавления антибиотиками микрофлоры кишечника.



Рис. Содержание витаминов в продуктах

Витамин	Значение витамина в организме человека	Продукты с наибольшим содержанием данного витамина	Норма потребления витамина (мг/сут.)	Гиповитаминоз/авитаминоз*
А	рост и развитие, восстановление эпителия, зрение; синтез половых гормонов; иммунитет (синтез интерферонов, иммуноглобулина, лизоцима); антиоксидант	печень, сливочное масло, яичный желток, желто-оранжевые овощи и фрукты; может синтезироваться в организме из провитаминов каротиноидов	700 мкг/сут. (для женщин), 900 мкг/сут. (для мужчин)	куриная слепота
В1 (тиамин)	обмен жиров и углеводов, рост и развитие; работа сердца, нервной и	пшеничный хлеб из муки грубого помола, соя, фасоль, горох, шпинат, мясо, дрожжи	1,1 — 1,2 мг/сут.	бери-бери

	пищеварительной системы; участвует в энергетическом обмене (поставщик НАД)			
В2 (рибофлавин)	образование эритроцитов, антител, регуляция роста и репродуктивных функций; функции щитовидной железы, здоровье кожи и ее производных	печень, почки, дрожжи, яйца, миндаль, капуста, грибы, молоко	1,8 — 2,0 мг/сут.	трещины слизистой оболочки губ, языка, дерматит век, ушей, носа
В3/РР (никотиновая кислота)	энергетический обмен; синтез белков и жиров	ржаной хлеб, ананас, свекла, гречка, фасоль, мясо и субпродукты, грибы и др. белковая пища; может синтезироваться в организме из триптофана. Синтезируется бактериальными симбионтами в толстом кишечнике	15 — 19 мг/сут	пеллагра; куриная слепота
В4 (холин)	синтез ацетилхолина, синтез инсулина, обмен жиров; работа нервной	яичный желток, мозг, печень, почки, сердце; капуста, шпинат, соя, грибы	450 — 550 мг/сут.	болезни печени и нервной системы

	системы, память			
В5 (пантотеновая кислота)	входит в состав кофермента А, участвующего в пластическом обмене; регулирует работу надпочечников, участвует в синтезе антител	дрожжи, икра рыб, орехи, яичный желток, зеленые части растений, молоко, морковь, капуста, субпродукты	5 — 10 мг/сут.	боли в суставах, выпадение волос, судороги конечностей, параличи, ослабление зрения и памяти
В6 (пиридоксин)	стимулятор обмена веществ, белковый обмен; участвует в производстве гемоглобина; снабжение клеток глюкозой	зерновые, бобовые, рыба, печень, пшеница, мясные и молочные продукты, яйца. Синтезируется кишечной микрофлорой.	1,1 — 1,5 мг/сут.	повышенная утомляемость; депрессивное состояние; выпадение волос; трещины в уголках рта; нарушение кровообращения; онемение конечностей; артрит; мышечная слабость
В7/Н (биотин)	регулирует обмен веществ (в т. ч. уровень сахара в крови); является источником серы, которая принимает участие в синтезе коллагена	в печени, почках, дрожжах, бобовых (соя, арахис), цветной капусте, орехах; здоровая микрофлора кишечника синтезирует биотин в достаточном для организма количестве	50 мкг/сут ки	поражение кожи, волос; анемия, депрессия, слабость, высокий уровень холестерина и сахара в крови

В12	пластический и энергетический обмен (окисление белков и жиров)	печень, почки, молоко, любые продукты животного происхождения , в т. ч. рыба и моллюски. Вырабатывается в толстом кишечнике животных, но всасывается только в тонком, накапливается в печени и почках.	2,4 мкг/сут.	анемия, гибель нервных клеток
С (аскорбиновая кислота)	антиоксидант, синтез нейромедиаторов (серотонина), гормонов щитовидной железы, коллагена, стимулирует синтез интерферона и энергетический обмен	шиповник, киви, капуста, сырой картофель, красный перец, смородина, клюква, цитрусовые	до 90 мг/сут.	цинга
D	регуляция обмена фосфора и кальция	D3 образуется в коже человека под действием ультрафиолетового света, D2 поступает с пищей (печень, рыба, яйца, сливочное масло, сыр, дрожжи)	15 мкг/сут.	рахит, остеопороз
E	размножение млекопитающих, иммуномодулятор и	растительные масла	20 — 30 мг/сут.	мышечная дистрофия, бесплодие, разрушение печени и мозга

	антиоксидант			
К	свертывание крови, обмен веществ в костной и соединительной ткани, работа почек	зеленые листовые овощи, капуста, отруби, авокадо, киви, мясо-молочные продукты. Синтезируется бактериальными симбионтами в толстом кишечнике.	90 мкг/сут.	внутренние кровотечения, деформация костей
Р (рутин)	повышает вязкость крови, в сочетании с витамином С увеличивают прочность сосудистых стенок	шиповник, цитрусовые, незрелые грецкие орехи, смородина, рябина, зеленый чай, гречка	60 мг/сут.	кровоизлияния, быстрая утомляемость, мышечные боли, выпадение волос, синюшный оттенок кожи, угревая сыпь
Н (биотин)	участвует в энергетическом обмене (поставщик НАД)	ржаной хлеб, ананас, свекла, гречка, фасоль, мясо и субпродукты, грибы; может синтезироваться в организме из триптофана. Синтезируется бактериальными симбионтами в толстом кишечнике.	15 — 20 мг	пеллагра; куриная слепота

Бери-бери — слабость, потеря веса, атрофия мышц, нарушения интеллекта, расстройства со стороны пищеварительной и сердечно-сосудистой системы, развитие парезов и параличей.

Куриная слепота — расстройство сумеречного зрения.

Цинга — нарушение синтеза коллагена — потеря прочности соединительной ткани — кровотечения (в т. ч. кровоточивость десен, носовые).

Пеллагра — заболевание, вызванное недостатком витамина РР, сопровождаемое дерматитом, диареей, **деменцией** (слабоумием).

Рахит — заболевание детей грудного и раннего возраста, вызванное недостатком витамина D, и, как следствие, нарушением кальциевого обмена, дефицитом кальция и протекающее с нарушением образования костей и недостаточностью их минерализации.

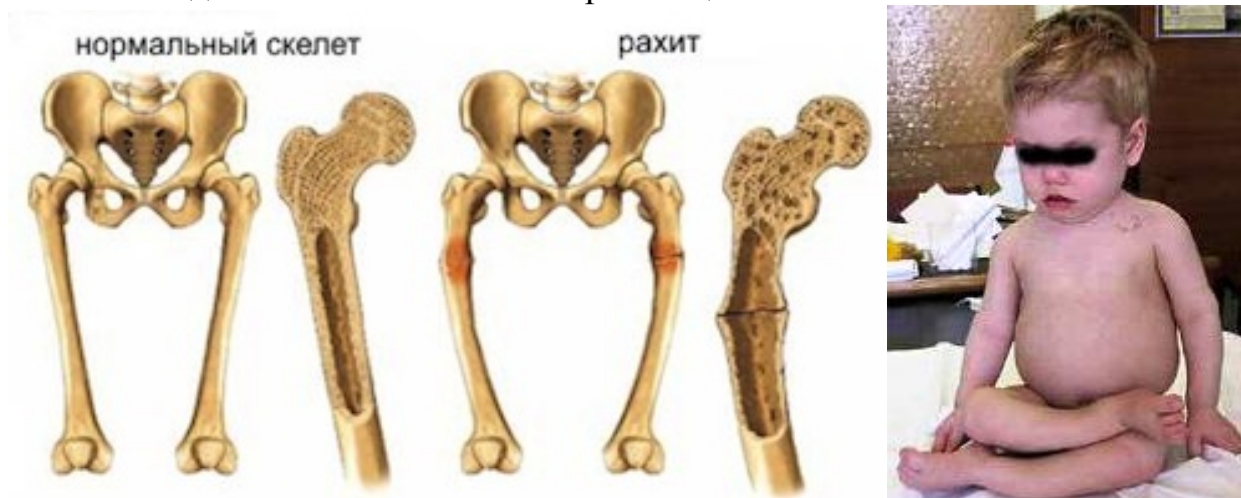


Рис. Рахит (у ребенка: крупный живот, неправильный череп, искривление костей ног)

Остеопороз — заболевание, связанное с нарушением образования костной ткани и увеличением хрупкости костей; может быть связано с недостатком витамина D.

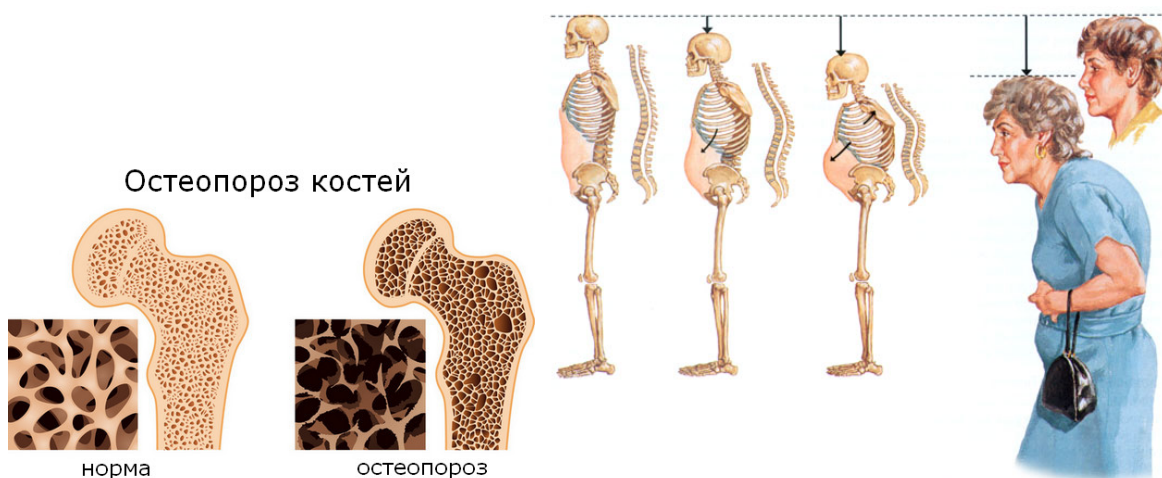


Рис. Остеопороз

В человеческом организме каждую секунду протекает масса самых разных биохимических превращений, от которых зависит функционирование не только отдельных органов и систем, но и организма в целом. Они необходимы для правильного протекания абсолютно всех физиологических процессов, начиная от синтеза необходимых веществ, изменения настроения и заканчивая зарождением новой жизни. Все это находится под контролем эндокринной системы, основными «агентами» которой являются гормоны. Эндокринная система и гормоны: что это Эндокринная система представляет собой целый комплекс взаимосвязанных между собой органов и эндокринных желез, синтезирующих гормоны. Они под руководством нервной системы регулируют течение огромного количества протекающих в

организме биохимических превращений и работу внутренних органов посредством тех же гормонов. Гормоны – биологически активные вещества, синтезирующиеся организмом в незначительных количествах и отвечающие за передачу информации другим органам, не меняя своей природы и не вступая напрямую в различные биохимические превращения.

Элементами эндокринной системы являются как непосредственно железы внутренней секреции (поджелудочная, щитовидная, паращитовидные железы), так и отдельные органы, а также части головного мозга, включая гипофиз, гипоталамус, эпифиз, тимус, надпочечники, гонады (яички у мужчин и яичники у женщин). Даже жировая ткань является гормонпродуцирующим органом. Кроме того, эндокринные клетки есть и в ряде других органов, включая сердце, почки и пр. Каждый из них ответственен за продукцию конкретного гормона, который выделяется в кровь и с ней доставляется непосредственно в органы и ткани мишени, запуская или останавливая протекание того или иного процесса. Благодаря этому не только обеспечивается выполнение важных для жизнедеятельности процессов, но и способность организма чутко подстраиваться под изменения условий внутренней и внешней среды, расти и развиваться.

Взаимодействие гормонов с тканями осуществляется главным образом по принципу обратной связи. То есть синтезированной эндокринной железой гормон доставляется к клеткам-мишеням, запускает определенный процесс, что приводит к выработке другого гормона другой железой, который воздействует на источник продукции первого, давая знать, что нужный процесс осуществлен и тем самым тормозя его синтез. Таким образом, все гормоны и, соответственно, эндокринные органы тесно взаимосвязаны между собой и чутко реагируют на изменения в работе друг друга. Поэтому при возникновении нарушений в одном из органов эндокринной системы неизбежно страдает весь организм. Таким образом, баланс гормонов очень важен для организма, но он может нарушаться на фоне действия различных факторов, в числе которых: стрессовые ситуации; хронический недосып; ослабление иммунитета; курение и злоупотребление алкоголем; нерациональное использование лекарственных средств; заражение гельминтами и другими паразитами; некоторые заболевания. К сожалению, с подобными факторами может столкнуться каждый человек, поскольку избежать их в условиях современной жизни практически невозможно. Поэтому и нарушения гормонального баланса сегодня встречаются крайне часто, что приводит к неблагоприятным цепным изменениям в работе организма, нарушению протекания множества обменных процессов и развитию самых разнообразных заболеваний, осложнения которых способны приводить даже к летальным последствиям. А потому любые изменения в гормональном фоне требуют медикаментозной коррекции.

Тем не менее мужской организм более стабилен с точки зрения поддержания нормального гормонального фона. У женщин же он может колебаться в силу физиологических изменений, в частности при наступлении беременности, во время грудного вскармливания и при наступлении

менопаузы. Кроме того, женский гормональный фон регулярно изменяется в течение каждого менструального цикла, чем объясняется тот факт, что сдавать анализы на женские половые гормоны необходимо строго в определенные дни цикла. В противном случае полученные данные могут быть неинформативными. Во избежание развития различных заболеваний, обусловленных изменениями гормонального фона, важно его своевременно корректировать, в том числе и при физиологических изменениях, обусловленных менопаузой, поскольку дефицит эстрогенов повышает риск развития не только заболеваний половых органов, но и онкологии.

Сегодня известно более 60 различных гормонов, в число которых входят и половые. Женские половые гормоны называют эстрогенами, мужские – андрогенами. Тем не менее, эта градация довольно условна, поскольку в женском организме синтезируются как эстрогены, так и андрогены, точно так же, как и в мужском. Более того андрогены выступают в качестве основы для синтеза эстрогенов у женщин и играют важную роль в поддержании гомеостаза. Рассмотрим подробнее органы эндокринной системы и их основные гормоны. Гипофиз и гипоталамус Гипоталамус является своеобразным связующим звеном между эндокринной и нервной системой, поскольку он одновременно принадлежит к обеим. Именно он контролирует и объединяет эндокринные механизмы регуляции с нервными. В нем в ответ на получаемые от центральной и вегетативной нервной системы сигналы синтезируются так называемые нейрогормоны, которые ответственны за регуляцию выработки собственных гормонов другими эндокринными железами. Он же контролирует работу гипофиза, являющегося центральным органом эндокринной системы и оказывающего наибольшее влияние на деятельность остальных ее составляющих. Именно гипоталамус способен отдать гипофизу команду усилить или замедлить продукцию всех остальных гормонов в организме. Адrenокортикотропный гормон

Адrenокортикотропный гормон (АКТГ) представляет собой гормон пептидного происхождения, который синтезируется передней долей гипофиза под влиянием вырабатываемых гипоталамусом нейрогормонов. Он ответственен за инициацию синтеза кортизола в надпочечниках, а также андрогенов, т. е. мужских половых гормонов. При этом адrenокортикотропный гормон, который еще называют кортикотропином, способствует повышению чувствительности периферических тканей к действию кортикостероидов. В меньшей степени он ответственен за протекание биохимических процессов, отвечающих за образование костной ткани остеобластах. Уровень АКТГ может колебаться под действием стресса, физических нагрузок, а также изменяется во время сна, беременности и зависит от фазы менструального цикла. Нормой считается содержание АКТГ в крови в пределах от 0 до 46 пк/мл. Физиологический пик его выработки приходится на 6—8 часов, а минимум — на 18—23 часа. Его концентрация может повышаться при: первичной недостаточности коры надпочечников; синдроме Нельсона; врожденной гиперплазии надпочечников; паранеопластическом синдроме; синдроме эктопической продукции АКТГ и

т. д. Причиной повышения содержания АКТГ в крови может быть прием препаратов, содержащих глюконат кальция, инсулин, вазопрессин, эстрогены, кортикостероиды, спиронолактон, литий, метопролол, этиловый спирт. При длительном сохранении повышенной выработки АКТГ может наблюдаться увеличение размеров надпочечников, а также накопление в их коре холестерина, аскорбиновой и пантотеновой кислоты, что приведет к ее разрастанию. Снижение уровня АКТГ может быть следствием: вторичной надпочечниковой недостаточности; рака коры надпочечников; введения кортикостероидов; наличия опухоли, продуцирующей кортизол. Вазопрессин (антидиуретический гормон)

Вазопрессин – пептидный гормон, который синтезируется задней долей гипофиза. Его основной задачей является сужение кровеносных сосудов, что является одним из механизмов регуляции уровня кровяного давления, а именно способствует его повышению. Также вазопрессин ответственен за обратное всасывание воды в почках, что приводит к уменьшению объема выводимой мочи и поддержанию нормального водно-солевого обмена. Благодаря этому свойству вазопрессин и заслужил свое второе название – антидиуретический гормон. При дефиците вазопрессина возможно развитие несахарного диабета. Гормон роста Соматотропин или гормон роста продуцируется гипофизом и является основным регулятором процесса роста и развития человека. Поддержание его выработки на должном уровне наиболее важно для детей в период с рождения до полового созревания, поскольку от него во многом зависит рост костей. У взрослых он сохраняется и отвечает за регуляцию плотности костей, поддержание мышечной массы, а также участвует в обмене жирных кислот.

Самый высокий уровень соматотропина в крови обычно наблюдается в ночное время. В норме у мужчин его концентрация составляет 0—3 нг/мл, у женщин – 0—8 нг/мл. Недостаток гормона роста приводит к задержке физического развития детей, что может быть обусловлено опухолями и травмами гипофиза, перенесением менингита или рядом врожденных патологий. У взрослых дефицит соматотропина может приводить к повышению хрупкости костей, снижению объема мышц и концентрации липидов. Избыток соматотропина наблюдается при опухолях гипофиза, которые обычно имеют доброкачественную природу. Это может выступать причиной гигантизма, формирования грубых черт лица, слабости, замедления полового развития, а у взрослых – акромегалии.

Лютеинизирующий гормон Лютеинизирующий гормон (ЛГ) – гонадотропный гормоны передней доли гипофиза, который активизирует выработку половых гормонов как у женщин, так и у мужчин. Он стимулирует синтез эстрогена и прогестерона, а также провоцирует разрыв созревшего фолликула в яичнике и наступление овуляции. При этом ЛГ тесно взаимосвязан с эстрогенами, поэтому при колебаниях их уровня возможно и изменение концентрации ЛГ. У мужчин ЛГ влияет на клетки семенников, стимулируя в них продукцию тестостерона. Повышение синтеза лютеинизирующего гормона возможно при возникновении патологий

гипофиза, включая образование злокачественных опухолей; поликистоза яичников; эндометриоза; урологических патологий; опухолей яичек. Уровень ЛГ у женщин напрямую зависит от фазы менструального цикла. В норме он резко повышается с наступлением менопаузы. В качестве симптомов избытка ЛГ могут выступать частые головные боли, одышка, слабость, нарушения менструального цикла и признаки избытка эстрогенов. Дефицит гормона наблюдается при нарушении работы гипофиза, выраженном недостатке веса вплоть до анорексии, сильном стрессе. В таких ситуациях могут отмечаться нарушения работы ЖКТ, слабость.

Фолликулостимулирующий гормон Фолликулостимулирующий гормон или ФСГ представляет собой гликопротеиновый гормон, синтезируемый в передней доле гипофиза и принимающих непосредственное участие в регуляции деятельности половых желез. Его выработку активизирует снижение концентрации половых гормонов, а угнетение – повышение их уровня. В норме уровень ФСГ резко возрастает перед началом полового созревания при развитии вторичных половых признаков. С установлением менструального цикла у женщин гормон активизирует процесс созревания фолликулов в яичниках и подготавливает их к действию ЛГ, а также стимулирует синтез эстрогенов, т. е. взаимодействует с ними по принципу обратной связи. У мужчин ФСГ оказывает влияние на развитие семенных канальцев и возрастание уровня тестостерона, а также активизирует формирование и созревание спермы в яичках. Избыток ФСГ возникает при патологиях почек, опухолях гипофиза, алкоголизме, первичной недостаточности яичек, гипогонадизме, эндометриозе. Это сопровождается у женщин прорывными маточными кровотечениями в отсутствие прямой зависимости от фазы менструального цикла или же отсутствием менструации, частыми головными болями. Дефицит ФСГ может присутствовать при поликистозе яичников, патологиях гипоталамо-гипофизарной системы, истощении, анорексии, карликовости. В таких ситуациях нарушается менструальный цикл, возникают инфекционные или обостряются хронические заболевания половых органов, может возникнуть бесплодие.

Окситоцин Окситоцин представляет собой нейропептид, накапливающийся в задней доле гипофиза и ответственный за сокращение мышц матки и протоков молочных желез, что приобретает особую важность во время родов и последующего грудного вскармливания. Кроме того, окситоцин еще называют гормоном доверия, поскольку при увеличении его содержания в крови повышается уровень эмпатии и расположения. Пролактин Пролактин – еще один гормон гипофиза, который стимулирует нормальное развитие молочных желез, выработку молока при беременности, а также ответствен за поддержание лактации после родов. Кроме того, он регулирует синтез прогестерона и угнетает продукцию ФСГ, чем обеспечивает сохранение регулярности менструального цикла. Высокая концентрация пролактина характерна для: гипотиреоза; образования опухолей гипофиза и гипоталамуса; ХПН; синдрома поликистозных яичников; гипогонадизма;

сильного стресса. Это приводит к развитию бесплодия, аменореи (отсутствию менструаций) и галактореи (образованию грудного молока вне наступления беременности и лактации). Это может сопровождаться дискомфортом в груди и головными болями. В норме повышенный уровень пролактина наблюдается после родов при сохранении грудного вскармливания, что оказывает ановуляторное действие на яичники и снижает вероятность наступления беременности.

Дефицит гормона возникает при недостаточности гипофиза, что типично для: синдрома Шихана (некроз гипофиза, обусловленный чрезмерной кровопотерей при родах); травм, операций, лучевой терапии, затрагивающих гипофиз; приема противоэпилептических препаратов, некоторых кортикостероидов, дофаминэргетиков и т. д. При снижении концентрации пролактина наблюдается повышенное потоотделение, сильная жажда. Если же у женщины синдром Шихана, происходит прекращение лактации, а затем постепенное уменьшение размера молочных желез, снижение веса, нарушение менструального цикла, снижение либидо. Тиреотропный гормон ТТГ, прежде всего, отвечает за выработку гормонов щитовидной железы, ответственных за поддержание нормального уровня энергии. Поэтому при изменениях его выработки немедленно происходит нарушение синтеза тиреоидных гормонов, что приводит к развитию соответствующих заболеваний. Причинами нарушения продукции ТТГ гипофизом являются патологии гипоталамуса, а также щитовидной железы. Поэтому повышенные концентрации ТТГ в крови обнаруживаются при: гипотиреозе; опухолях гипофиза; преэклампсии; психических заболеваниях; недостаточности надпочечников. Дефицит ТТГ характерен для диффузного токсического зоба, болезни Пламмера, гипертиреоза беременных, а также аутоиммунного тиреоидита и кахексии. Щитовидная железа

Щитовидная железа представляет собой небольшую железу внутренней секреции, расположенную на передней поверхности шеи и состоящую из двух половин, объединенных между собой перешейком. Она продуцирует те самые тиреоидные гормоны, которые имеют тесную взаимосвязь с ТТГ. Тиреоидные гормоны представляют собой биологически активные вещества, в молекулах которых присутствует йод. Это тироксин (Т4) и трийодтиронин (Т3), которые регулируют процессы роста и развития организма, а также участвуют в регуляции скорости метаболизма. Они повышают потребность тканей в кислороде, а также способствуют повышению артериального давления, частоты и силы сердечных сокращений. От тиреоидных гормонов зависит энергичность человека, его психологическая энергия и скорость протекания когнитивных процессов. Также они способствуют образованию глюкозы и в печени и ее использованию клетками, при этом они подавляют накопление гликогена. Кроме того, тиреоидные гормоны способствуют более быстрому разложению жира и препятствуют образованию нового.

Паращитовидные железы Паращитовидные железы – крошечные парные эндокринные железы, расположенные за щитовидной железой. Их основной

задачей является синтез паратгормона, который необходим для обеспечения правильного формирования костей и синтеза витамина D. Также он принимает участие в выведении кальция и фосфора вместе с мочой. Поджелудочная железа Поджелудочная железа расположена в брюшной полости и является не только железой внутренней секреции, но и органом пищеварительной системы. Но ее гормонам отводится особенно большая роль в регуляции белкового, жирового и особенно углеводного обмена. К их числу принадлежат: Глюкагон – пептидный гормон, отвечающий за повышение уровня сахара в крови за счет поступления глюкозы в кровь в результате расщепления гликогена. Он также стимулирует выработку инсулина, способствует повышению артериального давления, частоты и силы сердечных сокращений. В высоких дозах он провоцирует расслабление кишечника. Но наиболее важен гормон для обеспечения возможности мобилизации организма в стрессовых ситуациях за счет обеспечения клеток источником энергии – глюкозой.

Инсулин – отвечает за снижение уровня глюкозы в крови, что делает его одним из наиболее важных гормонов в регуляции обмена углеводов, а также белков и липидов. При дефиците инсулина или нарушениях чувствительности клеток к нему развивается сахарный диабет. Надпочечники Надпочечники – парные органы эндокринной системы, расположенные непосредственно над почками. Основными гормонами, синтезируемыми ими, являются: Адреналин – гормон страха, который синтезируется, когда человек попадает в стрессовую ситуацию, а также чувствует угрозу жизни. Он обеспечивает мгновенную мобилизацию организма, что приводит к кратковременному увеличению физических возможностей.

Альдостерон – участвует в регуляции водно-солевого обмена, так как способствует задерживанию натрия и воды, но стимулирует выведение калия. Кортикостероиды представлены кортизолом, кортизоном и кортикостероном. Все они обладают мощным противовоспалительным действием и способны оказывать воздействие на весь организм. Также они принимают участие в поддержание нормального уровня сахара в крови, за счет его расщепления и запасания организмом в печени в виде гликогена, а также мышечного тонуса и кровяного давления. Функционирование надпочечников контролируется гипофизом и гипоталамусом. Половые гормоны Половые гормоны всех видов вырабатываются и у мужчин, и у женщин. Но у мужчин преобладают андрогены, а у женщин – эстрогены. Синтезируются они частично в надпочечниках, но в основном в яичниках и яичках. Прогестерон Прогестерон синтезируется образовавшимся после разрыва фолликула и наступления овуляции желтым телом. Это временная эндокринная железа, которая постепенно рассасывается.

Прогестерон ответственен за подготовку эндометрия (внутреннего слоя матки) к прикреплению оплодотворенной яйцеклетки. Также он задействован в подготовке молочных желез к продукции грудного молока. Причинами повышения уровня прогестерона выступают кисты желтого тела, опухоли яичников и матки, нарушения функционирования надпочечников, ХПН. При

избытке прогестерона наблюдаются: маточные кровотечения; дискомфорт в боковой части низа живота, молочных железах; нарушения менструального цикла; повышение нервозности, склонности к депрессивным состояниям; быстрая утомляемость; резкий набор веса. Дефицит прогестерона наблюдается при патологиях гипофиза, провоцирующих снижение ЛГ, маточных кровотечениях, сальпингоофорите. В таких ситуациях менструации затягиваются или прекращаются. При этом наблюдается увеличение сексуального влечения. Эстрогены

Эстрогены синтезируются в яичниках у женщин, а у мужчин в яичках. У женщин они управляют развитием женских половых органов и вторичных половых признаков, а у мужчин ответственны за регуляцию деятельности простаты и яичек. Кроме того, эстрогены участвуют в жировом и минеральном обмене. Избыток эстрогенов в организме возникает при ожирении, попадании в организм ксеноэстрогенов, дисфункции щитовидной железы, гипотиреозе. Повышение уровня эстрогенов сопровождается: увеличением чувствительности молочных желез; быстрым набором веса; нарушениями МЦ; выпадением волос; перепадами настроения; нарушениями работы кишечника; постоянной усталостью. Дефицит эстрогенов в организме может наблюдаться при: заболеваниях внутренних половых органов; длительном приеме антагонистов ГнРГ; климаксе; после химиотерапии. Если эстрогена вырабатывается в организме недостаточно, это может приводить к оволосению по мужскому типу, огрубению голоса, а также нарушению менструального цикла вплоть до отсутствия менструации. При дефиците эстрогенов наблюдается снижение работоспособности, слабость, нарушения сна, возникает раздражительность и пропадает сексуальное влечение. Тестостерон Тестостерон – мужской половой гормон, ответственный за формирование вторичных половых признаков и репродуктивную функцию. У мужчин он синтезируется в яичках, что контролируется ЛГ, и в небольших количествах – в надпочечниках.

У женщин же продуцируют тестостерон надпочечники и в малых количествах яичники. На уровень тестостерона влияет витамин D, который, как было обнаружено недавно, так же является гормоном и антиоксидантом. Но снижение его концентрации чаще всего обусловлено патологиями гипофиза и гипоталамуса, травмами яичек, бесплодием или недоразвитием яичек. Избыток тестостерона может свидетельствовать об опухолях в яичках или надпочечниках, гипертиреозе, поликистозе яичников. Существует еще множество других гормонов, каждый из которых выполняет свою функцию в организме и важен для него. Это и мелатонин, отвечающий за нормальный сон, и ренин с ангиотензином, обеспечивающие контроль над артериальным давлением, и многие другие.

Заместительная гормональная терапия: стоит ли бояться? Заместительная гормональная терапия или ЗМТ – основной способ восстановления нормального гормонального фона при недостаточном синтезе организмом собственных. Как правило, она назначается пожизненно и позволяет избежать не только серьезных, но иногда и необратимых изменений в

организме. Тем не менее в обществе сформировалось понятие, что гормоны – это нечто плохое, что обязательно вызывает набор веса и другие нежелательные последствия. В действительности при правильном подборе дозировки ожидать подобных явлений не стоит, поскольку поступающий в организм извне гормон заменяет собственные, встраиваясь в цепь биохимических превращений и никоим образом не оказывая отрицательного влияния на деятельность организма. Напротив, он заменяет собой недостающий в организме собственный гормон, чем обеспечивает правильное протекание контролируемых им процессов.

Действительно ЗМТ обычно назначается пожизненно, но это обусловлено не ее особенностями, а невозможностью устранить средствами современной медицины причину дефицита синтеза собственного гормона в организме. В частности, такая потребность существует при: сахарном диабете 1 типа, а иногда и 2 типа, когда в организме существует резкий дефицит гормона поджелудочной железы (инсулина); гипотиреозе при недостатке тиреоидных гормонов; климактерическом синдроме; удалении матки и придатков в любом возрасте; бесплодии и т. д. В ряде случаев гормональная терапия назначается временно. Это показано при наличии возможности восстановить правильную работу гормонпродуцирующего органа, например, за счет удаления опухоли, устранения воспалительного процесса и т. д.

Лекарства известны человеку с глубокой древности. В одном из египетских папирусов (XVII в, до н. э.) описываются лекарственные средства растительного происхождения, некоторые из которых (например, касторовое масло) используются и в наши дни.

Великий древнегреческий врач Гиппократ (460—377 до н. э.) искал причины болезней уже не в злых духах, а в окружающей среде, климате, образе жизни и питания. Именно он «приземлил» медицину, призывая лечить не болезнь, а больного. Он создал учение о четырех жизненных жидкостях — крови, слизи, черной и желтой желчи, преобладание одной из которых в организме и определяет темперамент человека. Так, сангвиник (от лат. *sanguinis* — кровь) — человек общительный, быстрый, легко меняющийся, подвижный, «текущий», с богатой мимикой и жестами; флегматик (от лат. *phlegma* — слизь) — медлительный, «вязкий», невозмутимый, спокойный, не проявляющий чувств; холерик (от лат. *chole* — желчь) — неуравновешенный, вспыльчивый, несдержанный; меланхолик (от лат. *melanos* — черные, сгоревшие и *chole* — желчь) — сдержанный и медлительный, быстро утомляющийся и ранимый, замкнутый в себе.

Кроме профилактических мер, причин болезней и их диагностики, Гиппократ описал более двухсот лекарственных растений и способов их употребления. Недаром его называют отцом медицины.

Кроме Гиппократа, огромное влияние на развитие медицины оказал римский врач Клавдий Гален (129—201), положивший основу «аптекарской науке» — фармакологии. Он широко применял различные извлечения (вытяжки) из лекарственных растений, настаивая их на воде, вине или уксусе. Спиртовые

вытяжки — экстракты и настойки находят широкое применение и в современной медицине. До сих пор фармацевты называют их «галеновыми препаратами».

Большое количество лекарственных препаратов растительного и минерального происхождения и способов их приготовления описано в сочинениях великого среднеазиатского медика эпохи Средневековья Абу Али Ибн Сины — Авиценны (980—1037). Многие из этих средств: камфора, препараты белены, ревеня и др. — с успехом используются до сих пор.

Труды Авиценны заложили основу возникновения иатрохимии (от греч. *iátrōs* — врач) — врачебной, медицинской химии, основоположником которой является швейцарский естествоиспытатель Теофраст Парацельс (1493—1541), удивительным образом сочетавший в себе талантливого врача и алхимика.

Всецело полагаясь на свои знания химии, Парацельс отказался от классических взглядов на медицину Галена и Авиценны, Он считал, что в основе жизни лежат химические процессы, а заболевания — это результат нарушения их протекания в организме, который Парацельс сравнивал с большой ретортой. Считая организм химическим «реактором», он начал использовать для лечения болезней минеральные воды и многочисленные химические препараты: соединения сурьмы, мышьяка, меди, свинца, ртути и других элементов.

Парацельс заложил основы медицинской химии, открыл новое направление в науке. Актуально до сих пор утверждение Парацельса об огромной важности количества применяемого препарата: «Все есть яд, ничто не лишено ядовитости, и все есть лекарство. Лишь только доза делает вещество ядом или лекарством».

А что у нас, в России? Из древних рукописей известно, что в 1547 г. царь Иван Грозный направляет посла в «немецкую землю» для привоза «мастера для изготовления квасцов», применявшихся для лечения огнестрельных ран, различных болезней и опухолей. При царе Михаиле Федоровиче (1613—1645) врачебный персонал царского двора составляли 7 докторов, 13 лекарей, 4 аптекаря и 3 алхимиста. Доктора и лекари определяли болезнь и способ ее лечения, аптекари продавали простые лекарства и по указанию лекарей изготавливали сложные. Алхимисты готовили обычные лекарства в химической лаборатории по указанию аптекарей, принимали участие в «надкушивании» — своеобразной экспертизе и проверке новых лекарств. Через 100 лет название «алхимист» заменили на «химик».

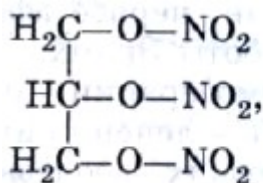
К XIX в. значительно усовершенствовались методы получения, очистки и анализа химических веществ. Все новыми фактами подтверждались идеи Парацельса о химической природе биологических процессов. Так, Гэмфри Дэви, изучая оксид азота (I) N_2O , обнаружил, что вдыхание небольших количеств этого газообразного вещества вызывает опьянение, беспричинное веселье и судорожный смех, вдыхание больших количеств (вспомните идеи Парацельса о важности дозы!) снимает зубную боль. Еще большие количества оксида азота (I) вводят человека в состояние наркоза — полной

потери чувствительности и сознания. Открытие Г. Дэви анестезирующих, т. е. обезболивающих, свойств этого вещества позволило применить его в хирургической практике. Химики же до сих пор называют оксид азота (I) «веселящим газом».

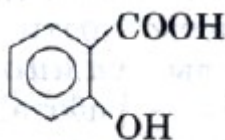
Развитие идей Галена и поиск «действующих начал» — активных компонентов лекарственных растений, отвечающих за их целебные свойства, — увенчались успехом. В начале XIX в. были открыты первые алкалоиды — биологически активные азотсодержащие органические соединения растительного происхождения. Например, к ним относят эффективное средство для борьбы с малярией — алкалоид хинин, полученный из коры хинного дерева.

Выделенные алкалоиды стали все шире применять в качестве лекарственных, в том числе обезболивающих средств. Работы химиков-органиков позволили установить строение алкалоидов и разработать способы их получения.

Были синтезированы и применены для врачебной практики хлороформ (трихлорметан) CHCl_3 , серный (диэтиловый) эфир $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$, нитроглицерин (тринитрат глицерина), облегчающий страдания при «грудной жабе» — стенокардии, и салициловая (о-гидроксibenзойная) кислота, обладающая противовоспалительным действием:



нитроглицерин



салициловая кислота

Во второй половине XIX в. в работах выдающегося французского ученого Луи Пастера (1822—1895) нашли блестящее подтверждение идеи Авиценны о «мельчайших животных», вызывающих и переносящих заболевания. В наши дни даже ребенку знакомы слова «бактерия», «микроб», «вирус».

Учитель химии и физики по образованию, Пастер существенно продвинул вперед науку — он, изучая симметрию молекул органических соединений (мы бы сказали, пространственную изомерию и стереохимию) и брожение, открыл анаэробные (не нуждающиеся в кислороде) бактерии и способ обеззараживания и сохранения пищевых продуктов, названный в его честь пастеризацией, и разработал пути формирования иммунитета, создал необходимые для этого лекарственные средства — вакцины.

Французские врачи пренебрежительно относились к открытиям «какого-то химика Пастера», пока он на практике не доказал, что заражение неизлечимой в то время сибирской язвой и смерть от нее могут быть предотвращены с помощью созданной человеком вакцины. Триумфом лекарственных препаратов — вакцин и вакцинации как способа предупреждения заболеваний и их последствий стало спасение в марте 1885 г. мальчика, искусанного бешеной собакой. Других способов избежать смерти при заражении бешенством медицина не знает до сих пор. Вакцинация позволяет избежать кори, оспы, полиомиелита, других болезней

и их осложнений. Однако, к сожалению, далеко не всегда организм способен самостоятельно справиться с заболеванием или инфекцией даже с помощью вакцин. Медицина нуждалась не только в средствах, мобилизующих защитные силы организма, но и в препаратах, способных самостоятельно справиться с болезнью.

В 1909 г. немецкий ученый Пауль Эрлих получил соединение мышьяка — сальварсан, первое эффективное средство против сифилиса. Работы Эрлиха заложили основы химиотерапии (хемотерапии, от греч. терапия — работа, уход, лечение) — лечения инфекционных, паразитарных и онкологических заболеваний лекарствами, подавляющими жизнедеятельность возбудителя болезни или опухолевых клеток. В отличие от фармакотерапии — лечения препаратами, влияющими на функции организма или симптомы болезней, химиотерапия является причинной терапией, т. е. воздействие направлено на причину, возбудителя болезни. Поэтому химиотерапевтические препараты характеризуются направленностью, специфичностью и избирательностью своего действия.

Идеи Эрлиха получили развитие в работах крупного химика-органика А. Е. Чичибабина (1871—1945) и английского бактериолога А. Флеминга (1881—1955).

А. Е. Чичибабин в годы Первой мировой войны, когда в госпиталях тысячи людей страдали от отсутствия или нехватки болеутоляющих, антисептических и противовоспалительных препаратов, разработал методы получения обезболивающих препаратов из отечественного сырья, создал в России технологии производства аспирина, фенаcetина и салола.

Открытие А. Флемингом в 1928 г. пенициллина — группы антибиотиков грибка *Penicillium* стало триумфом учения об антибиозе — явлении антагонизма и смертельной борьбы микроорганизмов друг с другом: одни виды бактерий, грибков подавляют (в прямом смысле слова — травят!) жизнедеятельность других с помощью выделяемых микроорганизмами в окружающую среду специфических веществ — антибиотиков.

Антибиотики — мощное оружие. Попадая в организм, они уничтожают не только патогенные, но и полезные микроорганизмы, например микрофлору кишечника. Кроме того, болезнетворные микробы, в свою очередь, приобретают устойчивость к «знакомым» им антибиотикам, а они, активно помогая организму бороться с болезнью, позволяют ему «расслабиться», постепенно снижая уровень иммунитета, ослабляя его собственные защитные реакции.

Очевидно, что нельзя заниматься самолечением антибиотиками.

Вещества, влияющие на психику человека, вовсе не изобретение наших дней. Уже в древности жрецы готовили дурманящие ритуальные напитки из различных трав и грибов, некоторые из них используются шаманами и сейчас, например настойка мухомора, а рецепты других вошли в обиходную речь: вспомните характерное выражение «белены объелся». Издревле известны и опиум, и гашиш.

С незапамятных времен опий, а затем и морфин врачи использовали как обезболивающее, снотворное и успокаивающее средство, но с тех же пор было хорошо известно, что применять его надо с большой осмотрительностью. Морфин не только снимает боль, но и вызывает чувство особого наслаждения, приятные (поначалу) галлюцинации. У человека, несколько раз принимавшего морфин, возникает привыкание к нему, он уже не может обходиться без наркотика. Это привыкание носит двойственный характер: различают привыкание психологическое — тяга наркомана к ощущениям, вызываемым морфином, и физическое — следствие патологических изменений в организме наркомана, и прежде всего в нервной системе, при которых неполучение в срок очередной дозы наркотика ведет к мучительным страданиям. Постепенно организм адаптируется к наркотику, для достижения желаемого эффекта дозы приходится увеличивать... Недавно еще цветущий молодой человек превращается в беспомощную и страшную в своей жажде наркотика развалину.

В последнее время все чаще внедряют в сознание заблуждение, легенду о существовании «легких» наркотиков. Любой (!) наркотик формирует физиологическую и психическую зависимость от него. «Легкие» наркотики лишь более коварны, они медленнее и незаметнее (но также необратимо!) подчиняют себе сознание человека.

Литература: [1, 2, 3, 4, 5, 6].

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ ЗНАНИЙ

1. На какое вещество йод является специфическим реагентом?
2. Какие вещества называют витаминам?»?
3. Что такое авитаминоз, гиповитаминоз и гипервитаминозы?
4. Как сохранить витамины в выращенной на дачном участке плодоовощной продукции при ее длительном хранении?
5. Как сохранить витамины при приготовлении овощных блюд в условиях термической обработки пищи?
6. Какие витаминные препараты вы знаете и как их следует применять? При подготовке ответа на этот вопрос проконсультируйтесь с медицинскими работниками.
7. Какие гормоны вы знаете из курса биологии? Какими железами внутренней секреции они вырабатываются? Как они влияют на жизнедеятельность органов и систем органов?
8. К каким негативным последствиям может привести непрерывное продолжительное повышение содержания адреналина в крови?
9. Проанализируйте содержимое вашей домашней аптечки. Какие лекарственные препараты необходимо выбросить? Какие необходимо приобрести? Подготовьте сообщение «Моя домашняя аптечка». Используйте консультацию медработника. «Что обязательно должно входить в состав автомобильной аптечки? Почему? Какие взыскания

- может наложить автоинспектор за отсутствие аптечки или ее несоответствие российскому стандарту?
10. Что такое ферменты? Какую роль они выполняют в организме?
 11. Какие вам известны ферменты?
 12. Что такое гормоны? Где они вырабатываются?
 13. Какие гормоны вам известны? Какие функции выполняют?
 14. Дайте определение понятию витамин. Кто открыл витамины?
 15. На какие две группы можно разделить все витамины?
 16. Назовите известные вам витамины.
 17. Какова роль витаминов для организма?
 18. Перечислите свойства ферментов.
 19. В чем выражается специфичность ферментов?
 20. Что лежит в основе механизма взаимодействия субстрата и фермента?
 21. Каковы принципы номенклатуры ферментов?
 22. Назовите классы ферментов и укажите реакции, которые они катализируют.
 23. Дайте определение витамину. Кто их открыл?
 24. Какие витамины вы знаете?
 25. В чем сходство и отличие фермента и гормона?
 26. Где образуются гормоны?
 27. Какие функции выполняют гормоны?

Лекция 12. Тема: ХИМИЯ - НАУКА О ВЕЩЕСТВАХ. СТРОЕНИЕ АТОМА.

Цель: обобщить сведения о важнейших открытиях физики XIX-XX веков, доказывающих сложность строения атомов химических элементов; научить объяснять строение атома, опираясь на некоторые модели классической теории; закрепить знание современных представлений о строении атома на основе квантовой механики; закрепить знания понятий "электронное облако", "орбиталь", "энергетический уровень", "энергетический подуровень"; сформировать представления о квантовых числах, характеризующих энергию электронов в атоме, формы орбиталей, их количество и расположение в пространстве около ядра; научить описывать состояние электрона в атоме, используя квантовые числа; научить составлять электронные формулы атомов химических элементов и их графические конфигурации на основании правил и принципов заполнения электронных оболочек атомов; закрепить знание электронной классификации элементов: *s*-, *p*-, *d*-, *f*-семейство; обобщить знания об электронном строении атомов химических элементов; закрепить умения и навыки в составлении электронных формул атомов химических элементов, а также их графических изображений; отработать основные понятия: элементарные частицы микромира, двойственная природа микрочастиц, электронное облако, атомная орбиталь, радиус АО, квантовые числа и их характеристика,

семейство элементов, электронная формула, графическое изображение электронной формулы; симметричность атома; понятие "валентность", "валентные электроны"; научить определять валентность атома в основном состоянии; закрепить знания о возбужденном состоянии атома и научить определять его валентные возможности; закрепить знания понятия "степень окисления" (С.О.), научить определять С.О. в бинарных соединениях и более сложного состава; убедиться в существенном различии понятий "степень окисления" и "валентность атома"; дать представление об атомах-донорах и атомах-акцепторах.

Количество часов: 1 час.

План

1. Состав вещества.
2. Измерение вещества.
3. Агрегатное состояние вещества.
4. Смеси веществ.
5. Атом - сложная частица.
6. Состав атомного ядра.
7. Электронная оболочка вещества.

Ключевые понятия и термины: наука химия, вещество, химический элемент, атом, молекула, простое вещество, сложное вещество, физические явления, химические явления, химические реакции, относительная атомная единица, атомная единица, химическая формула, индекс и коэффициент, относительная молекулярная масса, массовые доли элементов, соотношения масс элементов в химическом соединении, радиоактивность, планетарная модель атома, протоны, нейтроны, массовое число, электроны, электронейтральность атома, ядерные процессы, изотопы, химический элемент, электронная оболочка, энергетический уровень, завершённый и незавершённый энергетические уровни, электронное облако, электронная орбиталь, электронная формула.

Вещества и тела

Окружающий нас мир состоит из множества разнообразных объектов, которые называют физическими телами. Всё то, из чего состоят физические тела, называют веществом. Что же такое вещество, и чем оно отличается от физического тела?

Из курса природоведения вам должны быть знакомы эти понятия и различия между ними. Рассмотрим процесс фотосинтеза, протекающий в растениях. Растение поглощает воду, минеральные удобрения, углекислый газ из воздуха. В результате фотосинтеза в атмосферу выделяется кислород, а в листьях растения накапливается глюкоза, которая является своего рода «пищей» для растения. И кислород, и глюкоза являются веществами! Немного поразмыслив можно прийти к выводу, что в нашем мире абсолютно все состоит из разнообразных веществ и их смесей. На сегодняшний день

количество химических веществ, известных человеку, уже составляет более 100 000 000. И это число непрерывно растет!

Что же изучает химия, о чем эта наука? Химия – наука о веществах, их свойствах и превращениях. Вещество – совокупность атомов, молекул или других частиц, находящихся в определенном агрегатном состоянии. Физическое тело – материальный объект, имеющий постоянные: массу, форму, а так же соответствующий ему объем. Вещества, используемые для изготовления предметов, оборудования, в промышленности и быту, называют материалами. Материал – это вещество, предмет, которые применяются для изготовления чего-либо. Первыми материалами, с которыми имел дело человек, были камень, глина, древесина. Со временем люди научились выплавлять металл, делать стекло, изготавливать кирпич, известь, цемент, пластмассы, резину и т.п.

Очень важной наукой является химическое материаловедение. Основная цель материаловедов – получение материалов с заданными свойствами, а основной метод – использование зависимости состава, структуры и свойств материала от способа получения. Какой бывает химия? Достоверно неизвестно откуда и когда появился термин «химия». По одной из версий термин «химия» произошел от египетского слова «хем» – арабского названия этой страны. Таким образом, дословно «химия» переводится как египетская наука. Это же слово означало «черный» – видимо, по цвету почвы в долине реки Нил, протекающей по территории Египта. «Кем», или «Хем» (Khemia – «Черная страна», «страна с черной землей») – так называли в древней Греции Египет. В таком варианте слово «химия» переводится как «черная наука» или «наука черной земли». Вторая версия выводит слово «химия» из греческого χυμος («хюмос»), которое можно перевести как «сок растения».

Этот термин встречается в рукописях, содержащих сведения по медицине и фармакологии. Согласно же третьей версии, слово «химия» происходит от другого греческого слова – χυμα («хюма»), означающего «литье», «сплав». В таком случае «химия» – это искусство литья выплавки металлов, то есть металлургии. Термин «химия» впервые употребил греческий алхимик Зосима Панополитанский в V веке н. э. Он использовал этот термин в смысле «настаивание», «наливание». Современное слово для обозначения науки химии произошло от позднелатинского chimia и является интернациональным: например, в английском языке – chemistry немецком – Chemie французском – chimie В русском языке этот термин появился в эпоху Петра I. Современная химическая наука развивается стремительно и активно. Постоянно открываются новые, ранее неизвестные вещества, с разнообразными интересными свойствами. В наши дни химию принято делить на отдельные химические области.

Рассмотрим самые главные «ветви» химической науки: Органическая химия – раздел химии, изучающий вещества живой природы, а так же вещества, полученные из веществ природного происхождения, и их свойства. Неорганическая химия – раздел химии, изучающий вещества неживой природы (минералы, горные породы и т.д.), а так же их свойства. Физическая

химия – раздел химии об общих законах строения, структуры и превращениях химических веществ
Аналитическая химия – раздел химии, изучающий методы анализа и идентификации химических веществ
Основные задачи химии
Какие же задачи сегодня стоят перед химической наукой и химиками?

Наиболее важной задачей является получение новых веществ, с полезными для человечества свойствами. Например, сегодня не существует лекарств от многих болезней, и химики работают над созданием препаратов от таких болезней как сахарный диабет, грипп, онкологические заболевания. Человечество пока не может покорять другие планеты, но со временем, при изобретении более совершенных средств передвижения в пространстве, это станет возможным, здесь так же не обойдется без химии, ведь для создания космических кораблей необходимо множество химических веществ и материалов.

Десятилетиями человечество использовало ресурсы планеты не очень эффективно. Результатом этого стало существенное загрязнение окружающей среды. Кроме того, возникла проблема нехватки природных ресурсов. Сегодня химики пытаются решить эти проблемы: сделать промышленные производства безопасными для окружающей среды, и создать альтернативу невозобновляемым природным ресурсам. Одним из решений данной проблемы является безотходное химическое производство. За относительно небольшой промежуток времени человечество изучило свойства множества веществ и создало на их основе множество материалов.

Нельзя однозначно сказать, какие вещества полезны, а какие вредны. Важно лишь то, с какой целью и как эти вещества будут использоваться: для пользы, или во вред человечеству, природе и нашей планете.

Химия – наука о веществах, их свойствах и превращениях
Вещество – совокупность атомов, молекул или других частиц, находящихся в определенном агрегатном состоянии
Физическое тело – материальный объект, имеющий постоянные массу, форму, а так же соответствующий ей объем и отделенный от других тел
Современное слово для обозначения науки химии произошло от позднелатинского *chimia* и является интернациональным: например, в английском языке – *chemistry*, в немецком – *Chemie*, французском – *chimie*
Органическая химия – раздел химии, изучающий вещества живой природы, а так же вещества, полученные из веществ природного происхождения, и их свойства
Неорганическая химия – раздел химии, изучающий вещества неживой природы (минералы, горные породы и т.д.), а также их свойства
Физическая химия – раздел химии об общих законах строения, структуры и превращениях химических веществ
Аналитическая химия – раздел химии, изучающий методы анализа и идентификации химических веществ.

Основные понятия химии

Основными в химии являются такие понятия, как атом, молекула, элемент, вещество, аллотропия и др.

У истока основных понятий химии стоит **атомно-молекулярное учение**, которое дает определение молекулы и атома:

Молекула

Это наименьшая частица определенного вещества, которая обладает его химическими свойствами. Состав и химическое строение молекулы определяют ее химические свойства. Все вещества состоят из молекул, а молекулы из атомов.

Атом

Это наименьшая частица химического элемента, входящая в состав молекул простых и сложных веществ, это электронейтральная частица, которая состоит из положительно заряженного ядра атома и отрицательно заряженных электронов, вращающихся вокруг ядра.

Молекулы и атомы находятся в постоянном движении.

Химический элемент

В настоящее время известно 118 элементов, 89 из которых найдены в природе, остальные получены искусственно (см. Интересные факты о химических элементах). Что же такое **Химический элемент**? Это такой вид атомов, который имеет определенный заряд ядра и строение электронных оболочек.

Теперь рассмотрим строение атомного ядра и следующее основное понятие химии.

Атомное ядро

Атомное ядро состоит из протонов (Z) и нейтронов (N), имеет положительный заряд, равный по величине количеству протонов (или электронов в нейтральном атоме) и совпадает с порядковым номером элемента в периодической таблице. Суммарная масса протонов и нейтронов атомного ядра называется **массовым числом** $A = Z + N$. Существуют химические элементы (**изотопы**), имеющие одинаковый заряд ядер, но при этом различные массовые числа, что достигается за счет разного числа нейтронов в ядре.

Вещество

Некая совокупность атомов и молекул, их ассоциатов и агрегатов, которые могут находиться в любом из трех агрегатных состояний, образуют **вещество**.

Простые вещества состоят из атомов одного вида, а **сложные вещества** (химические соединения) состоят из атомов разного вида и образуются при химическом взаимодействии атомов разных химических элементов.

Аллотропия

Встречается явление, при котором один химический элемент может образовывать нескольких простых веществ, различных по свойствам и строению. Это явление называется **Аллотропией**. **Аллотропные модификации** характерны, например, для кислорода (O_2 и O_3), фосфора (белый, красный, черный фосфор), углерода (алмаз,

графит), серы (моноклинная, ромбическая, пластическая), олова (белое, серое, ромбическое олово).

Химическая формула

В 1814 г Й. Берцелиус предложил использовать **химическую формулу** — запись состава веществ с помощью химических знаков и индексов.

Химическое вещество характеризуется атомной массой, а молекулы — молекулярной массой.

Относительная атомная масса (A_r)

Это отношение средней массы атома элемента (с учетом процентного содержания изотопов в природе) к $1/12$ массы атома ^{12}C .

Относительная молекулярная масса (M_r)

Это величина, показывающая, во сколько раз масса молекулы данного вещества больше $1/12$ массы атома углерода ^{12}C . Относительная молекулярная масса вещества равна сумме относительных атомных масс всех элементов, составляющих химическое соединение, с учетом индексов.

Моль вещества (n)

Это количество вещества, содержащее столько молекул, атомов, ионов, электронов или других структурных единиц, сколько содержится их в 12 г изотопа углерода ^{12}C .

Число структурных единиц, содержащихся в 1 моле вещества равно $6,02 \cdot 10^{23}$. Это число называется **числом Авогадро (N_A)**

Молярная масса (M) показывает массу 1 моля вещества и равна отношению массы вещества к соответствующему количеству вещества.

$$M = m / n$$

Химический эквивалент

Для более удобного сравнения способности различных элементов к соединению введено понятие химического эквивалента. Это одно из важнейших понятий химии, дадим ему определение:

Химическим эквивалентом вещества (Э) называется такое его количество, которое соединяется с 1 молем атомов водорода или замещает то же количество атомов водорода в химических реакциях.

Масса 1 эквивалента вещества называется **эквивалентной массой ($m_{\text{экв}}$)**. Масса одного моля эквивалента элемента — это молярная масса эквивалента $M_{\text{Э}(X)}$.

Молярную массу эквивалента химического элемента, простых и сложных веществ ($M_{\text{экв}(X)}$) рассчитывают по формуле:

$$M_{\text{экв}(X)} = M_{(X)} / \text{валентность}$$

где $M_{(X)}$ — молярная масса; вал — суммарная валентность.

Например, молярная масса эквивалента алюминия составляет $M_{\text{экв}(\text{Ca})} = 40/2 = 20$ г/моль.

Молярные массы эквивалента кислорода и водорода постоянны и составляют:

$$M_{\text{экв}(\text{O})} = 16/2 = 8 \text{ г/моль,}$$

$$M_{\text{Э}(\text{H})} = 1/1 = 1 \text{ г/моль.}$$

Эквивалентную массу соединения можно определить по его химической формуле, например,

$$M_{\text{экв}}(\text{оксида}) = M(\text{оксида}) / (\text{число атомов кислорода} \cdot 2);$$

$$M_{\text{экв}}(\text{основания}) = M(\text{основания}) / \text{число гидроксильных групп};$$

$$M_{\text{экв}}(\text{кислоты}) = M(\text{кислоты}) / \text{число протонов};$$

$$M_{\text{экв}}(\text{соли}) = M(\text{соли}) / (\text{число атомов металла} \cdot \text{валентность металла}).$$

Пример, определим эквивалент (\mathcal{E}) и эквивалентную массу $M_{\text{экв}}(X)$ фосфора, серы и брома в соединениях PH_3 , H_2S и HBr .

В PH_3 1 моль атомов водорода соединяется с $1/3$ моль фосфора, поэтому эквивалент фосфора равен $\mathcal{E}(\text{P}) = 1/3$ моль

В H_2S 1 моль атомов водорода соединяется с $1/2$ моль серы, поэтому эквивалент серы равен $\mathcal{E}(\text{S}) = 1/2$ моль

В HBr 1 моль атомов водорода соединяется с 1 моль брома, поэтому эквивалент брома равен $\mathcal{E}(\text{Br}) = 1$ моль.

Найдем эквивалентные массы:

$$M_{\text{экв}}(\text{P}) = 31/3 = 10,33 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{экв}}(\text{S}) = 32/2 = 16 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{экв}}(\text{Br}) = 80/1 = 80 \text{ г/моль}.$$

Аналогично можно дать определение понятию эквивалентный объем.

Эквивалентный объем – это тот объем, который при данных условиях занимает 1 эквивалент вещества. Так как эквивалент водорода равен 1 моль, а в 22,4 л H_2 содержится 2 эквивалента водорода; тогда эквивалентный объем водорода равен $22,4/2=11,2$ л/моль, для O_2 эквивалентный объем равен 5,6 л/моль.

Определить эквивалент вещества можно также по его соединению с другим веществом, эквивалент которого известен.

Определить молярную массу эквивалента (эквивалентную массу) можно исходя из **закона эквивалентов**, который рассмотрен немного ниже.

Основные законы химии

Нижеперечисленные законы принято считать основными законами химии.

Закон эквивалентов

По **закону эквивалентов** химические элементы соединяются между собой или замещают друг друга в количествах, пропорциональных их молярным массам эквивалентов:

$$m_1/m_2 = M_{\text{экв1}}/M_{\text{экв2}}, \text{ где}$$

где m_1 и m_2 — массы реагирующих или образующихся веществ, $M_{\text{экв1}}$ и $M_{\text{экв2}}$ — эквивалентные массы этих веществ.

Примеры расчета молярной массы эквивалента представлен в задачах 5-7 раздела **Задачи к разделу Основные понятия и законы химии**

Закон сохранения вещества

В 1756 г. М.В. Ломоносов, после длительных испытаний, пришел к важному открытию: вес всех веществ, вступающих в химическую реакцию, равен весу всех продуктов реакции.

Этот закон отражается в законе сохранения массы, который заключается в следующем: масса веществ, вступивших в химическую реакцию, равна массе

всех продуктов реакции. Вещества не исчезают и не возникают из ничего, а происходит химическое превращение. Закон является основой при составлении химических реакций и количественных расчетов в химии.

Закон постоянства состава

В 1808 Ж. Пруст сформулировал закон, который гласит, что независимо от способа получения все индивидуальные вещества имеют постоянный количественный и качественный состав.

Закон кратных отношений

В 1803 г Д. Дальтон открыл закон, заключающийся в том, что если два химических элемента образуют несколько соединений, то весовые доли одного и того же элемента в этих соединениях, приходящиеся на одну и ту же весовую долю второго элемента, относятся между собой как небольшие целые числа.

Закон объемных отношений

В 1808 г Гей-Люссак сформулировал закон, который гласил:

«Объемы газов, вступающих в химические реакции, и объемы газов, являющихся продуктами реакции, соотносятся между собой как небольшие целые числа».

Газовые законы

Важную роль в развитии химической науки сыграли **газовые законы** (справедливы только для газов).

В 1811 г. Авогадро ди Кваренья (**Закон Авогадро**) доказал, что- в равных объемах любых газов при постоянных условиях (температуре и давлении) содержится одинаковое число молекул. В одинаковых условиях одно и то же число молекул занимают равные объемы, а 1 моль любого при $T=273^{\circ}\text{K}$ и $p=101,3$ кПа газа занимает объем 22,4 л, который называется **молярным объемом газа** (V_m).

Независимо друг от друг трое ученых вывели следующие законы:

закон Гей-Люссака при $P = \text{const}$: $V_1 / T_1 = V_2 / T_2$;

закон Бойля-Мариотта при $T = \text{const}$: $P_1 V_1 = P_2 V_2$;

закон Шарля при $V = \text{const}$: $P_1 / T_1 = P_2 / T_2$

При объединении этих трех законов получаем:

$$P_1 V_1 / T_1 = P_2 V_2 / T_2$$

Если условия отличаются от нормальных, то применяют уравнение **Клапейрона – Менделеева**:

$$pV = nRT = (m/M)RT, \text{ где}$$

p — давление газа, V — его объем, n — количество молей газа, R — универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/(моль*К)).

Количество газа при нормальных условиях рассчитывают по формуле:

$$n = V/V_m = V/22,4.$$

Плотность газов при заданных давлении и температуре прямо пропорциональна их молярной массе:

$$\rho = m/V = pM/(RT) = (p/RT)M.$$

Относительная плотность газов показывает, во сколько раз один газ тяжелее другого. Плотность газа В по газу А определяется следующим образом:

$$D_A(B) = \rho(B)/\rho(A) = M(B)/M(A).$$

Это основные законы химии. В заключение приведем **Закон парциальных давлений (закон Дальтона)**. Парциальное давление в смеси равно тому давлению газа, которым он обладал бы, если бы занимал такой же объем, какой занимает вся смесь при той же температуре. При условии, что в газовой смеси нет химического взаимодействия, общее давление газовой смеси равно сумме парциальных давлений газов, входящих в эту смесь:

$$p_{\text{общ}} = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_n$$

Состав газовых смесей может выражаться количеством вещества (n), массовыми (ω_n), объемными (φ_n) и молярными (χ) долями:

$$\omega_n = m_n/m$$

$$\varphi_n = V_n/V$$

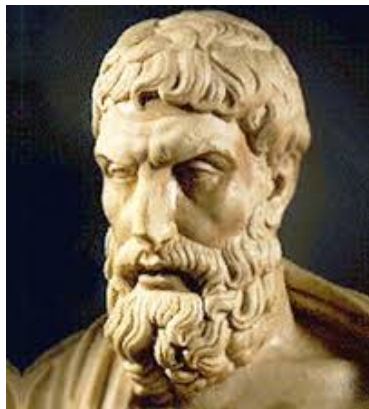
$$\chi = n_i/\sum n_i$$

Атом: термин и эволюция понятия

Идея о том, что все вещества состоят из мелких, невидимых частиц возникла у людей еще до нашей эры в Древней Индии и Древней Греции. Известный греческий философ **Демокрит**, будучи одним из первых материалистов, впервые ввел термин "*атом*" (от греч. atomos- неделимый). Последователь идей Демокрита, Эпикур (341-270 г. до н.э.) впервые высказал предположение об атомном весе.



Демокрит



Эпикур

Согласно его теории атом - неделимая частица, которая существует вечно. По теории Демокрита:

- все тела состоят из бесчисленного количества сверхмалых, невидимых глазом, неделимых частиц-атомов;
- атомы непрерывно двигаются в пустоте;
- атомы никто не создавал, они были всегда;
- никто не может уничтожить атомы;
- атомы материальны: имеют вес, размеры, форму;

- одни атомы имеют крючочки, другие петельки с помощью которых



соединяются друг с другом. Пьер Гассенди

Дальнейшее развитие атомизма, как теория, получил в философии и науке Средних веков и Нового времени. В середине XVII в. французский философ и физик **Пьер Гассенди** (1592—1655) заново пересказал учение Демокрита и Эпикура, дополнив его новым понятием «молекула» для обозначения



различного сочетания атомов друг с другом.

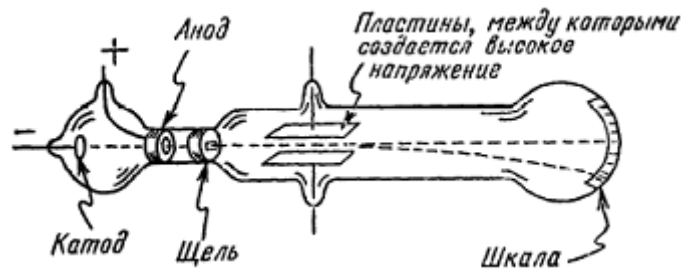
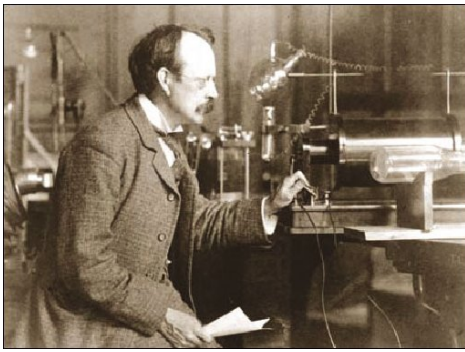
Р. Бойль (1627-1691 г.г.) написал знаменитую книгу «Химик-скептик», в которой доказал нереальность «начал» Аристотеля и ввел представление о химических элементах как о веществах, не поддающихся дальнейшему разложению. Определив задачей химии изучение элементов и их соединений. Р. Бойль поставил ее на научную основу.

Далее атомистическая теория получила свое логическое развитие в работах Ломоносова, Лавуазье, Дальтона и оформилась в **атомно-молекулярное учение**.

Модель Томпсона ("сливовый пудинг" или "булочка с изюмом").

Открытие электрона

До 1897 г атом считался мельчайшей неделимой частицей (элементарной). Именно этот год считается датой открытия электрона, первой субатомной частицы. Во второй половине 19 в. многие физики занимались исследованием так называемых «катодных лучей» - лучей, исходящих с поверхности катода при пропускании электрического разряда между катодом и анодом в стеклянной трубке с сильно разреженным газом.



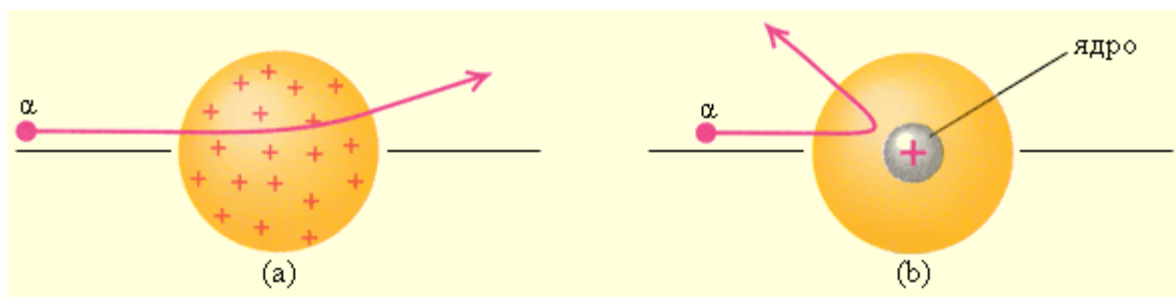
В своих опытах по отклонению катодных лучей в электрических и магнитных полях, Томсон убедительно показал, что эти лучи представляют собой поток заряженных частиц, а самое главное, ему удалось измерить удельный заряд (e/m) этих частиц. (Он оказался примерно в 2000 раз меньше удельного заряда иона водорода, известного из опытов по электролизу.) Томсон сразу же предположил, что электроны входят в состав атомов – откуда еще им было взяться? Дальнейшие работы ученых-физиков подтвердили это предположение. Таким образом, к концу 19 века электрон считался элементарной заряженной частицей, масса которой в 2000 раз меньше массы атома водорода.

После открытия электрона Томпсон предложил модель строения атома, которую обычно называют "сливовый пудинг" (или "пудинг с изюмом") или на русский манер "булочка с изюмом". Согласно Томпсону атом представляет собой положительно заряженную сферу, в которую вкраплены (как изюм в булочке) отрицательно заряженные электроны. Однако, эта модель была опровергнута опытом Резерфорда.



МОДЕЛЬ РЕЗЕРФОРДА. ЯДРО АТОМА

Опыт заключался в бомбардировке тонкого листа золотой фольги пучком альфа-частиц, которые, как тогда уже было известно, представляют собой заряженные атомы гелия. Если бы модель Томсона была верна, то все альфа-частицы проходили бы через лист фольги, лишь немного отклоняясь от первоначального направления движения (рисунок а).



В действительности же результаты оказались удивительными: большинство альфа-частиц действительно отклонялось очень слабо, однако небольшая часть отклонялась на большие углы, а некоторые вообще отражались назад (рисунок b). Из результатов эксперимента Резерфорд сделал вывод, что «модель пудинга» была неверна, а в действительности же положительный заряд и подавляющая часть массы атома сосредоточены в небольшой области в центре атома, размеры которой значительно (более чем в тысячу раз) меньше размеров самого атома. Эта область позже получила название *атомного ядра*.

В 1917 Резерфордом был открыт протон - положительно заряженная элементарная частица. Тогда же он предположил и о существовании нейтрально заряженных частиц - нейтронов, чье существование и было экспериментально подтверждено позже Дж. Чэдвигом.

На основании полученных результатов Резерфордом была предложена следующая модель атома: . Атом состоит из положительно заряженного ядра и электронов вокруг него.

МОДЕЛЬ БОРА (ПЛАНЕТАРНАЯ МОДЕЛЬ). ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ УРОВНИ

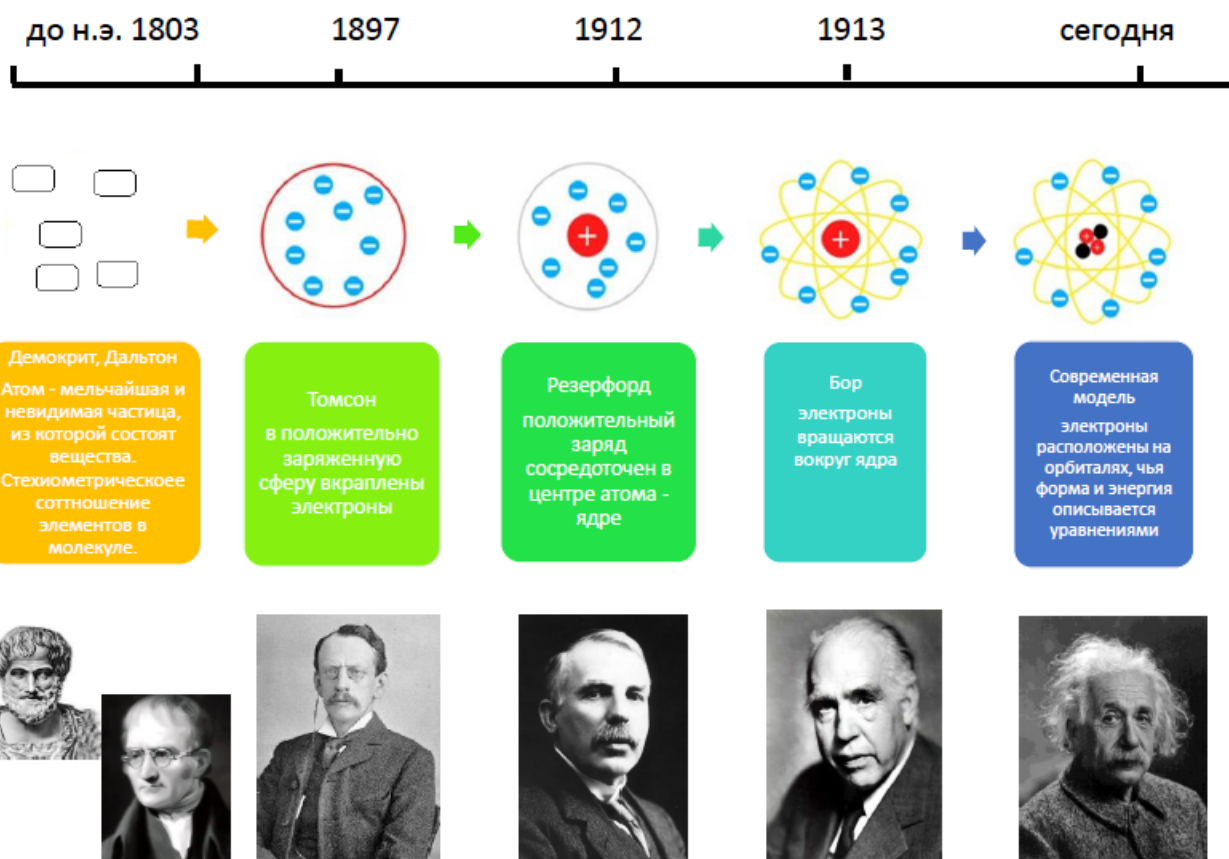
В 1913 Нильсом Бором была предложена модель строения атома, известная как "планетарная модель". По Бору электроны вращаются по орбитам расположены на строго определенном удалении от атомного ядра, точно также как планеты Солнечной системы вращаются вокруг солнца (отсюда и название модели). Эти орбиты (сейчас всем известны как энергетические уровни)- стационарные и вне их электрон существовать не может. К сожалению, объяснить это утверждение Бору на тот момент не удалось. Кроме того, предложенная модель Бора противоречила законам физики:



В начале прошлого века на смену планетарной модели строения атома пришла волновая модель, которая разрешила возникшие противоречия и на сегодняшний момент считается общепринятой.

Современное представление о строении атома было бы невозможно без открытия явления радиоактивности, элементарных частиц (электрона, протона и нейтрона). Решающий вклад в установлении строения атома внесли Дальтон, Дж.Дж. Томпсон (или Томсон), Э. Резерфорд, Н. Бор, Э. Шредингер, М. Планк, Люис, Паули.

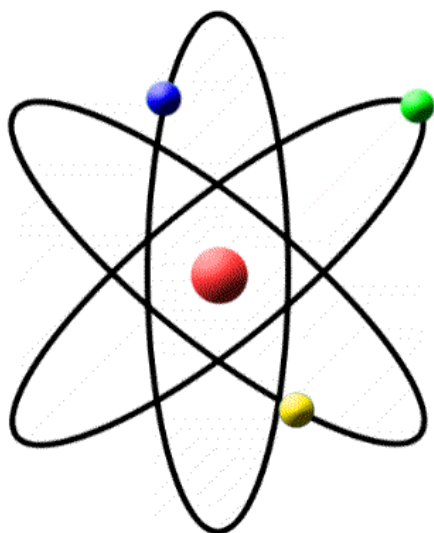
История развития представлений о строении атома условно изображена на схеме ниже:



Современная модель строения атома (волновая модель)

Атом состоит из положительно заряженного ядра, окружённого отрицательно заряженной электронной оболочкой

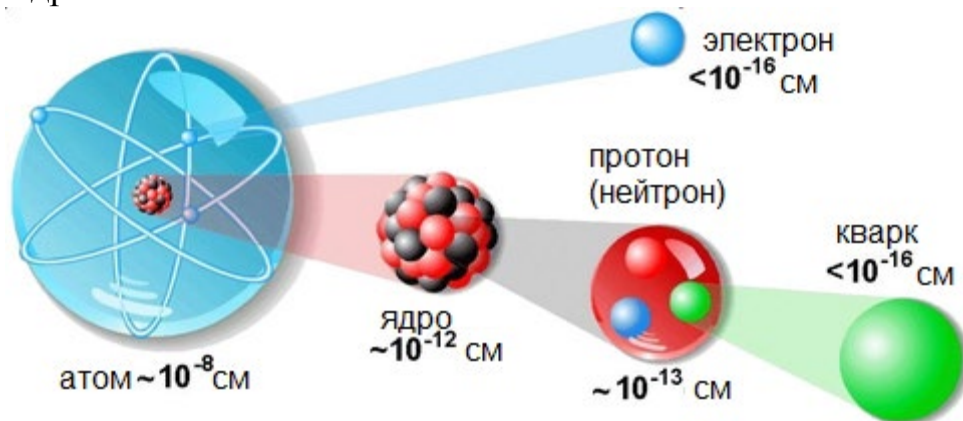
Атом — электронейтрален, то есть количество положительно заряженных частиц в нем равно количеству отрицательно заряженных частиц.



Долгое время считалось, что протоны и нейтроны являются элементарными (то есть неделимыми) частицами. Но на сегодняшний момент признано, что они имеют сложное строение и состоят из кварков. Электрон же до сих пор считается элементарной частицей. Положительно и нейтрально заряженные частицы (протоны и нейтроны, соответственно) сосредоточены в ядре, чья масса составляет около 99,97% от массы атома. Радиус атома, как правило,

составляет несколько ангстрем (10^{-10} м), радиус ядра в 10 000 раз меньше радиуса атома.

Ядро - самая тяжелая и самая маленькая часть атома.



Из заряженных частиц электрон является самой легкой (см. таблицу ниже), его масса в 1837 раз меньше массы атома водорода. Поэтому в относительных единицах масса протона и нейтрона принята за 1, а масса электрона - за 0. Учитывая заряд каждой из частиц принята запись:

для протона: $1p$ или p^+

для нейтрона: $1n$ или n^0

для электрона: $0-1e$ или e^-

Частица	Обозначение	Заряд	Масса	
			г.а.е.м.	отн. ед.м.
Электрон	e^-	-1	$9,10 \cdot 10^{-28}$	0,00055
Протон	p^+	+1	$1,67 \cdot 10^{-24}$	1,0073
Нейтрон	n^0	0	$1,67 \cdot 10^{-24}$	1,0087

Более подробно строение атома рассмотрено в темах "Атомное ядро" и "Строение электронных оболочек".

Порядковый номер и массовое число элемента.

Атом состоит из ядра, в котором располагаются протоны и нейтроны, и из электронов, расположенных на электронных оболочках.

Определение

Частицы, содержащиеся в ядре называются **нуклонами** (протоны и нейтроны).

Атом электронейтрален, поэтому число протонов $N(p^+)$ и электронов $N(e^-)$ в нем одинаково и равно порядковому номеру элемента (обозначается N):

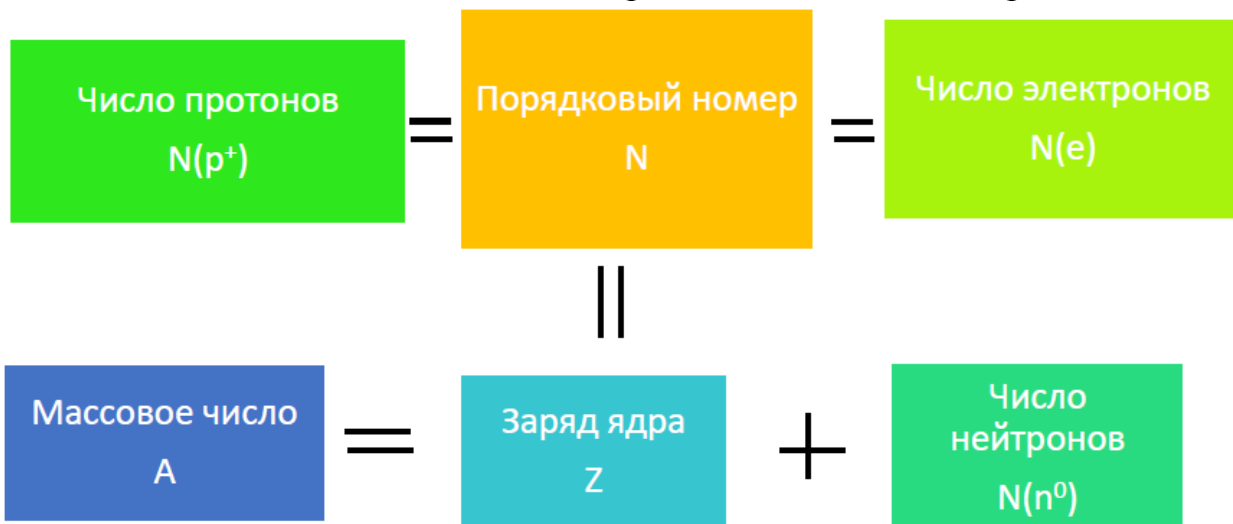
$$N = N(e^-) = N(p^+)$$

Весь положительный заряд ядра создается протонами. Их общее число равно заряду ядра(обозначается Z). Во всех атомах одного и того же химического элемента число протонов всегда одинаково (и равно заряду ядра), а число нейтронов $N(n^0)$ бывает разным.

Сумму числа протонов и нейтронов в ядре называют *массовым числом атома* (обозначается A):

$$A = Z + N,$$

где A - массовое число, Z - число протонов, N - число нейтронов



То есть именно заряд ядра является основной характеристикой атома, отличающей атомы одного вида от атомов другого вида. Зная строение ядра атома, мы можем дать строгое определение понятию "химический элемент":

Определение

Химический элемент – это вид атомов, составляющих физические тела, и характеризующийся одним и тем же зарядом ядра.

Изотопы

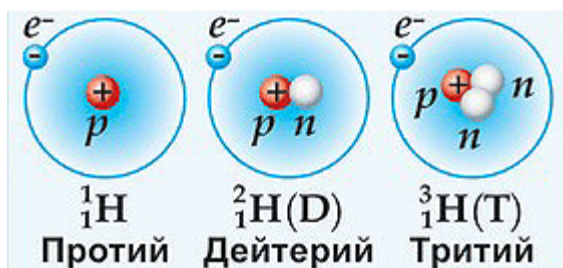
У одного и того же химического элемента могут быть разновидности атомов с разной атомной массой.

Определение

Изотопы - это атомы одного и того же элемента, которые имеют разную массу (массовое число).

Ядра изотопов содержат одинаковое количество протонов, но разное число нейтронов. Так, например, в природе встречаются три разновидности атомов кислорода, три изотопа, различающиеся массой – O^{16} , O^{17} , O^{18} . Химические свойства изотопов одинаковы, а некоторые физические свойства незначительно различаются.

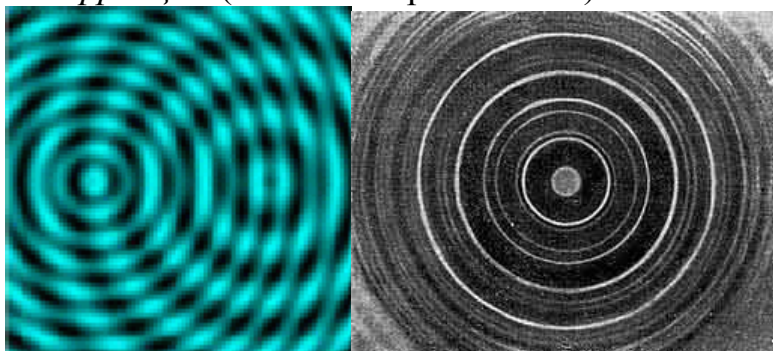
Обычно изотопы изображаются следующим образом: $Z \rightarrow {}^A_Z X$, где порядковый номер $N=6$, массовое число $A=12$.



Как правило, изотопы различных элементов не имеют специальных названий, их называют «кислород-16», «кислород-17 и т.д.». Однако, изотопы водорода имеют не только специальные названия, но также и специфические символы (см. рисунок): протий ${}^1_1\text{H}$, дейтерий ${}^2_1\text{D}$ и тритий ${}^3_1\text{T}$.

Атомная орбиталь

Все химические свойства веществ, то есть способность вступать в химические реакции, определяются строением электронных оболочек атомов. Электрон — главная элементарная частица для химии, так как именно благодаря обмену электронами могут образовываться новые химические соединения. Электрон — уникальная элементарная частица: обладая свойствами, отличающими его от всех других частиц, он одновременно является и частицей, и волной. Говоря научным языком, имеет двойственную природу. С одной стороны, обладая малой массой (почти в 2 тыс. раз меньше, чем масса протона и нейтрона), электрон проявляет свойства частицы. С другой стороны, электрон движется с такой высокой скоростью, что фактически «размазан» по атому, он находится не в одной конкретной точке, а образует «**электронное облако**». В этой области пространства электронная плотность достаточно велика. Этим объясняются волновые свойства электрона. Дуализм электрона подтверждается экспериментально. Так, например, для потока электронов, как и для световых волн, характерны явления *интерференции* (наложения) и *дифракции* (огибание препятствия).

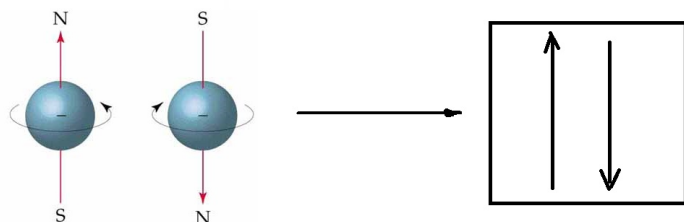


Определение

Атомная орбиталь — это область пространства, в которой вероятность нахождения электрона максимальна.



На каждой орбитали могут максимально размещаться два электрона, обладающие равной энергией, но отличающиеся особым свойством, **спином**.



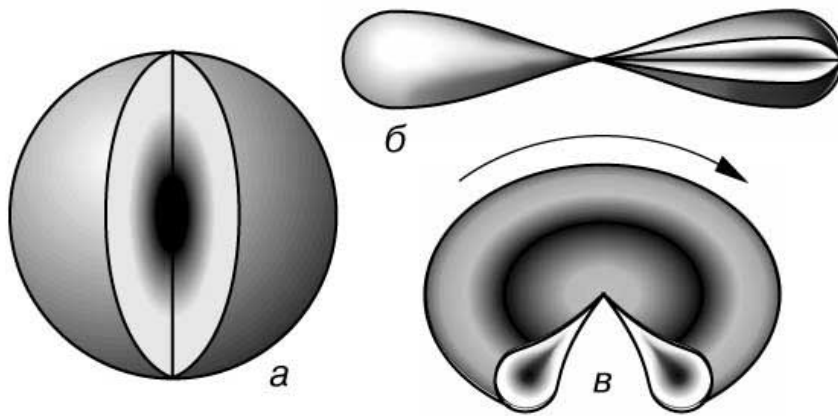
Если очень условно уподобить электрон детской игрушке — волчку, то электроны с разными спинами будут соответствовать волчкам, вращающимся в разные стороны. *Графически орбиталь принято изображать в виде квадрата, а электроны — в виде стрелок, направленных вверх или вниз.* Стрелки, направленные в противоположные стороны, означают электроны с двумя противоположными спинами.

Электронные орбитали имеют определенную форму и энергию. Ряд орбиталей, обладающих равной или близкой энергией, образует **энергетический уровень** (слой). Номер уровня обозначают числом ($n = 1, 2, 3...$) или заглавной латинской буквой (**K, L, M** и дальше по алфавиту). Различают первый ($n = 1$ или **K**), второй ($n = 2$ или **L**), третий ($n = 3$ или **M**) и т. д. энергетические уровни, вплоть до бесконечности ($n = \infty$ означает, что электрон улетает из атома, и атом превращается в ион). Уровень с номером n включает ровно n^2 орбиталей, на которых может разместиться максимально $2n^2$ электронов. Номер энергетического уровня n называют **главным квантовым числом**.

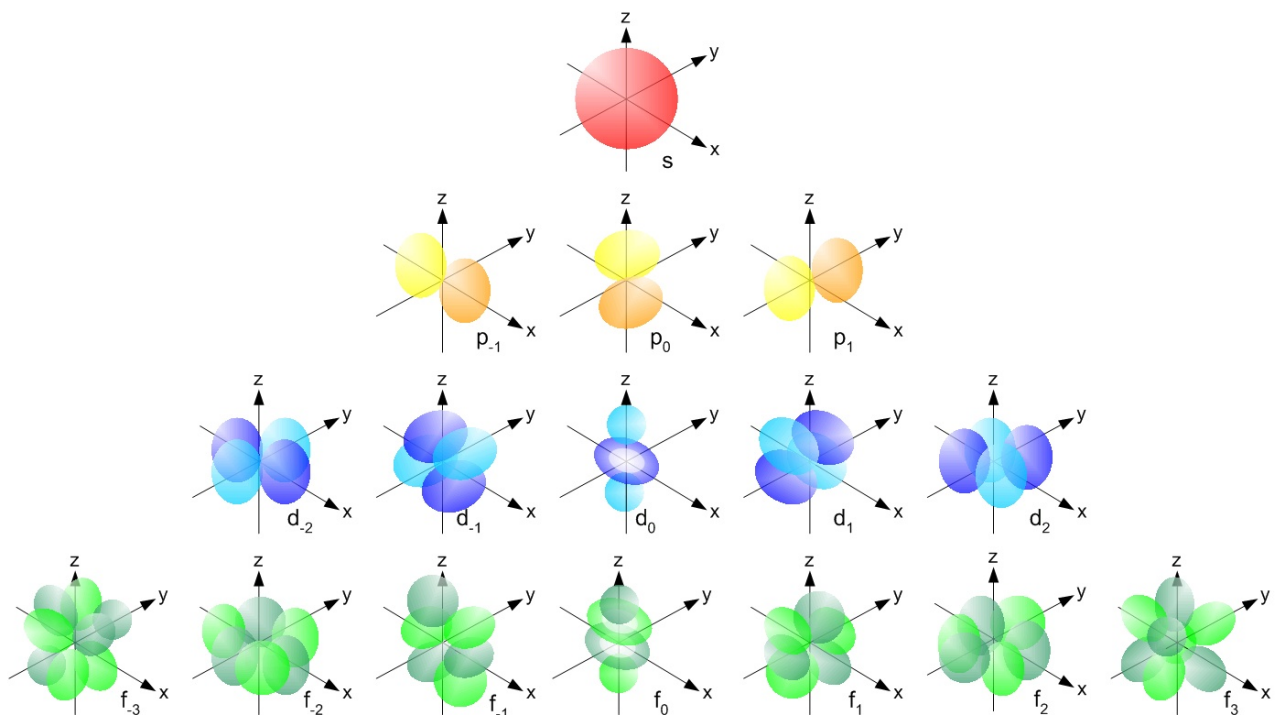
Таким образом, на первом энергетическом уровне могут максимально находиться 2 электрона, на втором — 8, на третьем — 18 и т. д.

Формы атомных орбиталей

Каждый энергетический уровень делится на энергетические подуровни, которые образованы орбиталями, имеющими одинаковую форму и равную энергию. По форме различают **s-, p-, d- и f-орбитали**. s-орбитали имеют форму шара, иными словами, электрон, находящийся на такой орбитали (его называют s-электроном), большую часть времени проводит внутри сферы. s-орбиталь, находящуюся на первом энергетическом уровне, обозначают **1s**, на втором — **2s** и т. д.



p-орбитали имеют форму объемной восьмерки (см. рис. б и в). Следует подчеркнуть, что любая орбиталь является объемной. Они могут быть направлены по одной из трех координатных осей (обозначаются p_x, p_y, p_z), поэтому на каждом энергетическом уровне (кроме первого, где есть только s-орбиталь) существуют три p-орбитали, обладающие одинаковой энергией. Формы d- и f-орбиталей намного сложнее. На рисунке видно, что существует 5 форм d-орбиталей и 7 форм f-орбиталей. На каждой из орбиталей, как вы помните, могут размещаться не более двух электронов, следовательно, s-подуровень максимально вмещает 2 электрона, p — 6, d — 10, f — 14.



Орбитали одной и той же формы, но находящиеся на разных энергетических уровнях (например, 1s, 2s и 3s-орбитали), отличаются по энергии. Чем больше номер уровня, тем выше энергия орбитали и тем больше ее размер. Рассмотрим три первых энергетических уровня. На первом уровне ($n = 1$) есть только 1s-подуровень (одна 1s-орбиталь), на котором максимально могут находиться два электрона ($2 = 2 \times 1$). Второй энергетический уровень включает два подуровня: 2s- подуровень (одна 2s- орбиталь) и 2p-подуровень

(три 2p-орбитали), всего четыре орбитали, на которых может находиться до 8 электронов ($8 = 2 \times 2^2$). В состав третьего уровня (максимально 18 электронов) входят три подуровня: 3s- (одна орбиталь), 3p- (три орбитали) и 3d- (пять орбиталей), всего 9 орбиталей, содержащих не более 18 электронов ($18 = 2 \times 3^2$).

Номер энергетического уровня (n)	Подуровни и их схематичное изображение				Максимальное число электронов на энергетическом уровне ($N=2n^2$)
	s-	p-	d-	f-	
1	□ s				2
2	□ s	□□□ 2p			8
3	□ s	□□□ p	□□□□□ 3d		18
4	□ s	□□□ p	□□□□□ d	□□□□□□□ f	32

Электроны занимают уровни и орбитали последовательно, в порядке увеличения энергии. Сначала заполняется первый энергетический уровень, после его завершения — второй и т. д.

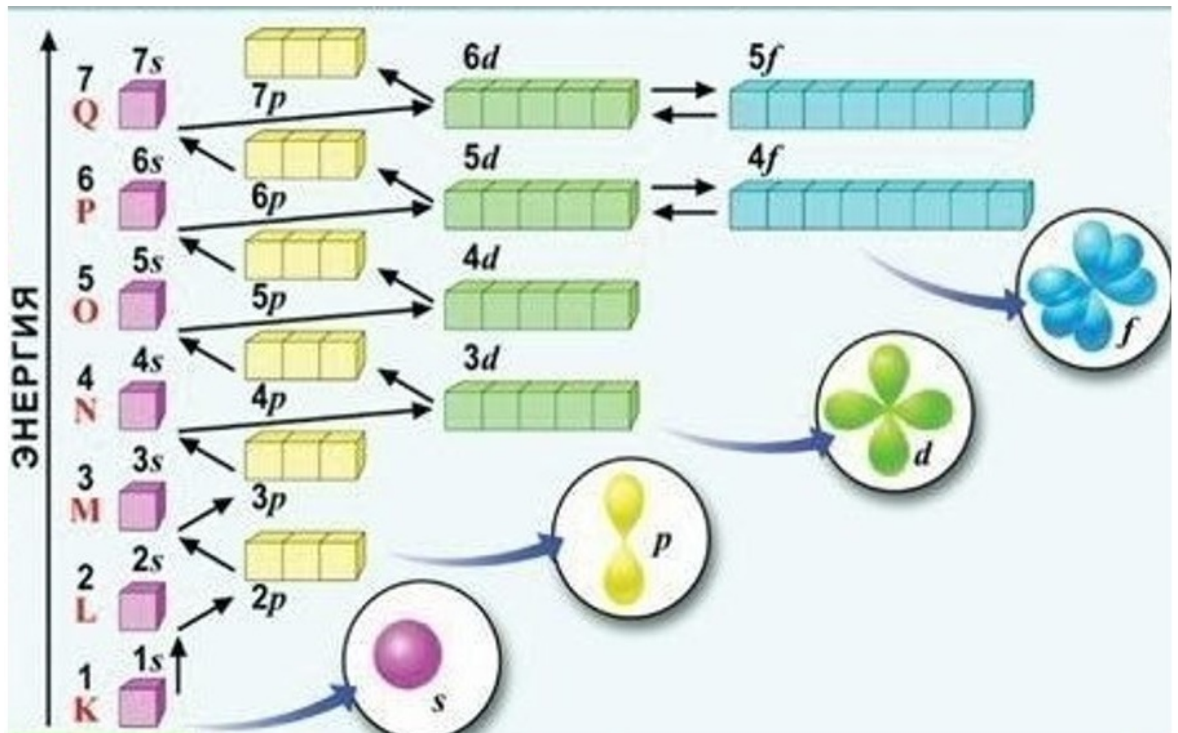
Принципы построения электронной конфигурации элемента

Количество электронов в атоме элемента равно его порядковому номеру.

Количество энергетических уровней атома равно номеру периода, в котором расположен элемент.

Количество электронов на внешнем (валентном) уровне равно номеру группы, в которой расположен элемент.

При более подробном описании электронной конфигурации рассматривают не только количество электронов на данном энергетическом уровне, но и их распределение по подуровням.



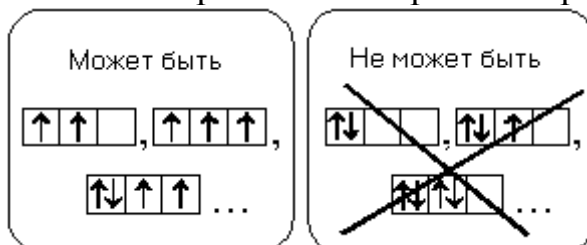
2. Принцип Паули

На каждой орбитали может находиться не более двух электронов. Если два электрона находятся на одной орбитали, то они обладают противоположными спинами (стрелки направлены в разные стороны). Такие электроны называют **спаренными**. Если на орбитали находится только один электрон, то его называют **неспаренным**.



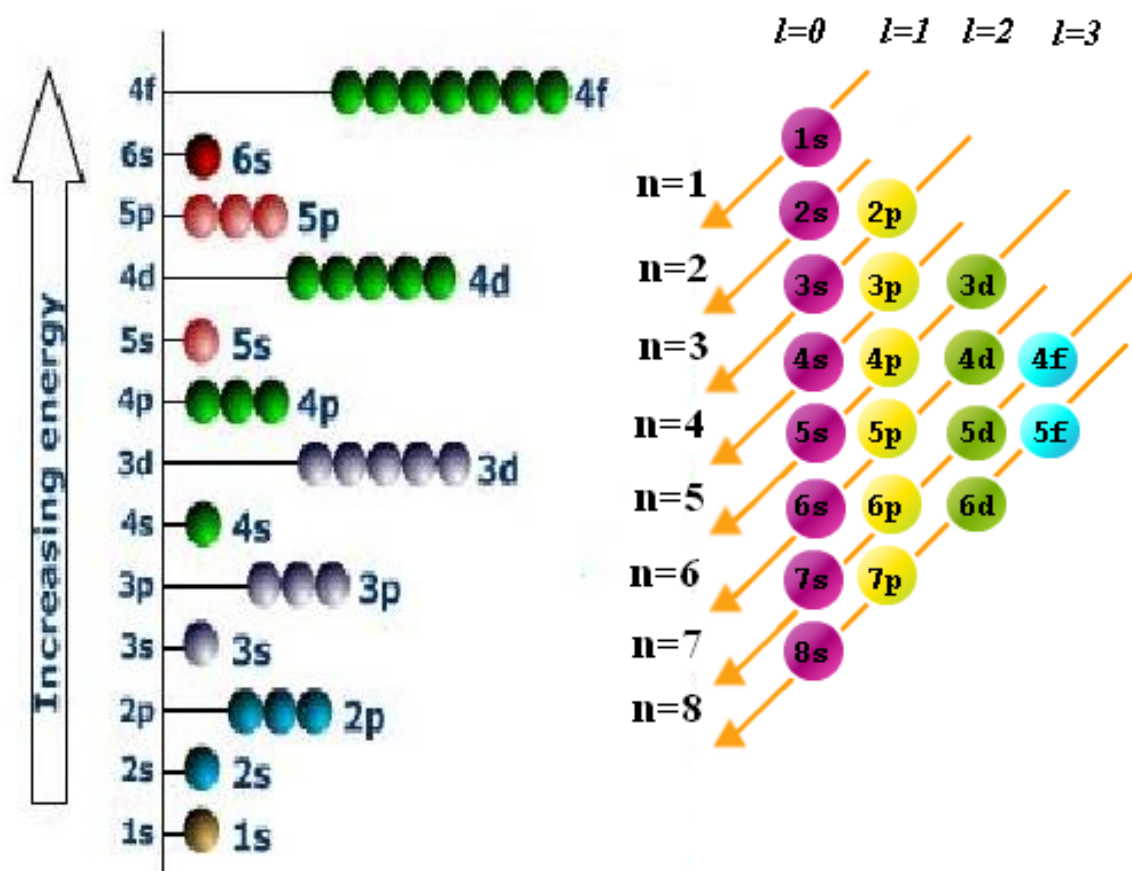
3. Правило Хунда (Гунда)

Атом в основном состоянии должен иметь максимально возможное число неспаренных электронов в пределах определенного подуровня.



Обратите внимание, что 4s-орбиталь обладает меньшей энергией, чем 3d-орбиталь. Это означает, что в первую очередь электроны заполняют 4s-подуровень и лишь затем 3d-подуровень. Для удобства запоминания порядка заполнения энергетических подуровней лучше воспользоваться следующей схемой: в каждой отдельной строке написать возможные типы орбиталей для

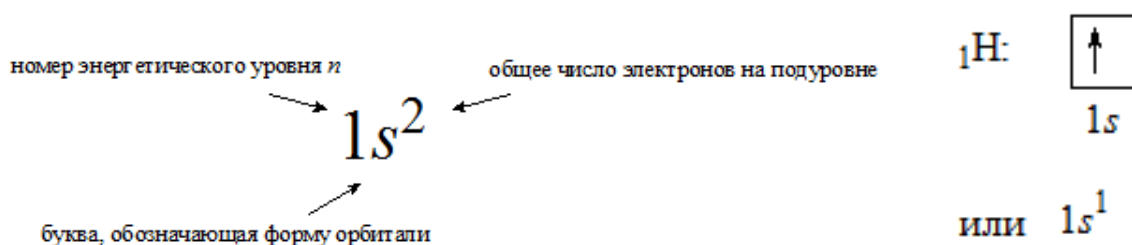
каждого уровня, провести стрелки под углом 45° и «расселить» электроны по подуровням, ориентируясь по стрелкам сверху вниз.



Запись электронной конфигурации атома

Подробные электронные конфигурации атомов изображают двумя способами:

1. графически, с помощью квадратиков со стрелками (часто называют энергетическими диаграммами);
2. в строчку, когда перечисляются все занятые энергетические подуровни с указанием общего числа электронов на каждом из них.



Рассмотрим порядок заполнения электронами энергетических уровней, воспользовавшись периодической системой. Число электронов в атоме элемента, как вы помните, равно заряду его ядра, а следовательно, и порядковому номеру элемента в периодической системе. Так, например, в атоме водорода ($N = 1$) содержится всего один электрон, а в атоме кислорода ($N = 8$) — восемь. В каждом периоде периодической системы электронная

оболочка атома каждого последующего элемента повторяет строение электронной оболочки предыдущего элемента с добавлением одного электрона.

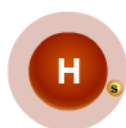
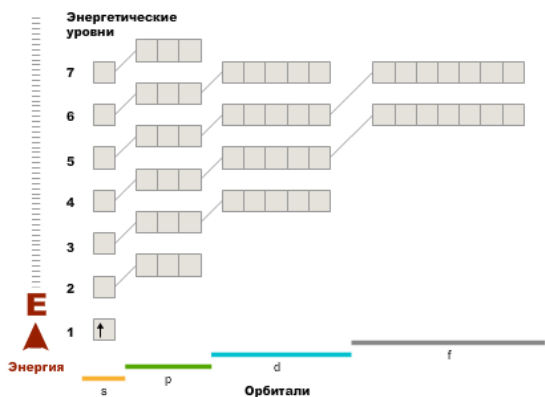
Число заполненных энергетических уровней в атоме равно номеру периода, в котором расположен элемент.

Электронные конфигурации некоторых элементов

Первый энергетический уровень вмещает максимально два электрона. Поэтому первый период состоит лишь из двух элементов — водорода и гелия. Простейший из атомов — водород, H. Он содержит один электрон, который занимает орбиталь с самой низкой энергией — 1s-орбиталь. Электронная конфигурация атома водорода. В атоме гелия первый энергетический уровень полностью завершен.

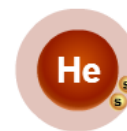
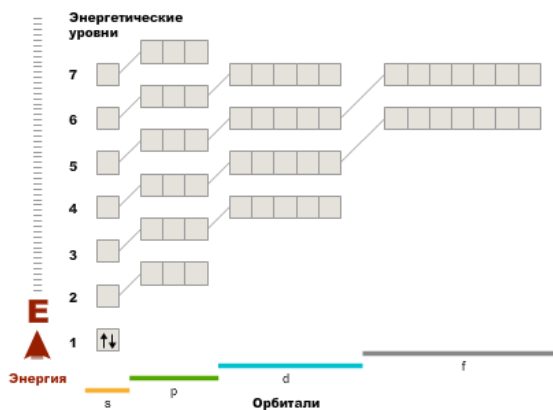
Водород

Электронная формула элемента
 $1s^1$



Гелий

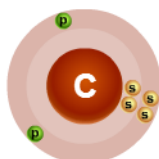
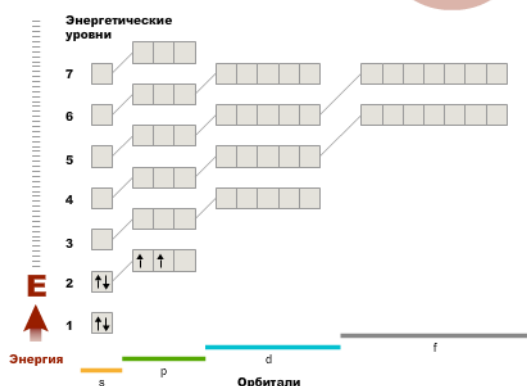
Электронная формула элемента
 $1s^2$



У элементов второго периода начинается заполнение второго энергетического уровня — он включает восемь электронов ($n = 2, N = 8$). Второй период содержит восемь элементов. У неона, элемента, завершающего второй период, первый и второй энергетические уровни оказываются целиком заполненными.

Углерод

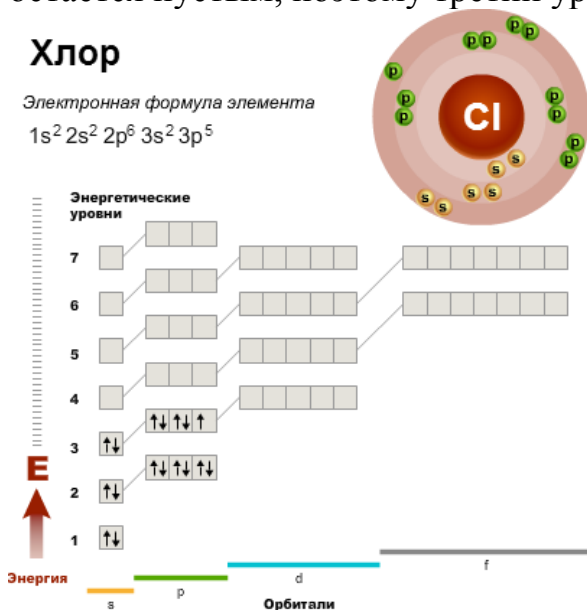
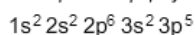
Электронная формула элемента
 $1s^2 2s^2 2p^2$



В третьем периоде происходит заполнение третьего энергетического уровня. Третий уровень ($n = 3$) может максимально вмещать 18 электронов. Однако элементов в третьем периоде всего восемь. К концу третьего периода (у аргона) полностью заполняются 3s- и 3p-подуровни, а 3d-подуровень остается пустым, поэтому третий уровень не заполняется до конца.

Хлор

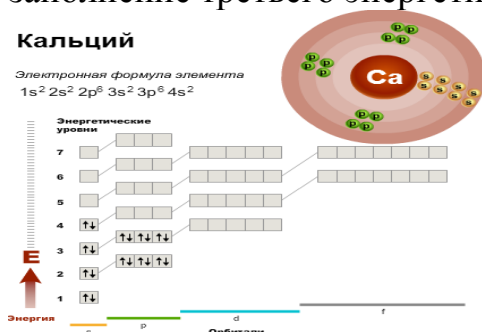
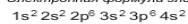
Электронная формула элемента



В четвертом периоде у первых двух элементов (калия и кальция) электроны идут на четвертый энергетический уровень (4s-подуровень), а затем у последующих десяти элементов (от скандия до цинка) завершается заполнение третьего энергетического уровня (3d-подуровня).

Кальций

Электронная формула элемента



Определение

Элементы, в атомах которых происходит заполнение предвнешнего энергетического уровня, называют **переходными**.

Такие элементы расположены в побочных подгруппах периодической системы. Начиная с элемента галлия заполнение четвертого уровня продолжается.

Химические свойства элементов определяются не всеми электронами, а только внешними, обладающими наибольшей энергией.

Внешние электроны называют **валентными**, и их количество, как правило, равно номеру группы, в которой расположен элемент.

Их атом может отдавать в результате химических реакций, они обуславливают его химические свойства. У элементов главных подгрупп валентными являются электроны внешнего энергетического уровня. Число валентных электронов равно номеру группы, в которой находится элемент.

Например, водород, натрий и калий, расположенные в первой группе, имеют по одному валентному электрону, а элементы четвертой группы — углерод и кремний — по четыре. Как вы помните, элементы, входящие в одну и ту же подгруппу, обладают сходными химическими свойствами. Это объясняется тем, что они имеют сходные электронные конфигурации, т. е. являются электронными аналогами. Полностью завершённые внутренние энергетические уровни не оказывают существенного влияния на химические свойства.

Элементы, в атомах которых валентные электроны расположены на s-подуровне, называют **s-элементами**, p-подуровне — **p-элементами**, d-подуровне — **d-элементами**, а f-подуровне — **f-элементами**.

s-элементы расположены в начале периодов, а p-элементы — в конце. В короткопериодном варианте периодической системы f-элементы (**лантаноиды и актиноиды**) вынесены за пределы таблицы. Малые периоды и главные подгруппы состоят лишь из s- и p-элементов. Все d- и f-элементы расположены в побочных подгруппах.

В длиннопериодном варианте s-, p-, d- и f-элементы занимают отдельные поля.

Именно **конфигурация валентных электронов** определяет то, является ли элемент **металлом** или **неметаллом**, с какими другими элементами он может взаимодействовать и какова его валентность. При заполнении орбиталей электронами конфигурация валентных электронов периодически повторяется, что приводит к периодическому изменению химических свойств элементов.

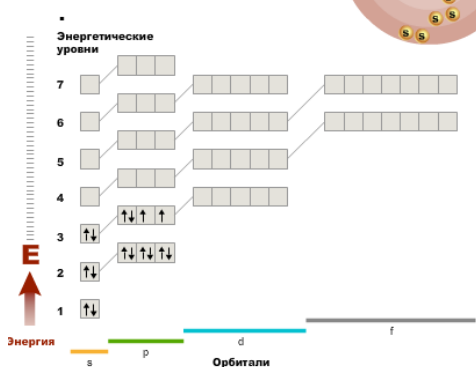
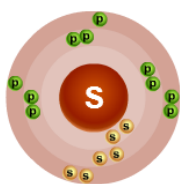
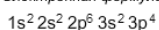
Пример

Записать электронную конфигурацию и энергетическую диаграмму атома серы, указав распределение электронов по уровням и подуровням.

Решение

Сера

Электронная формула элемента

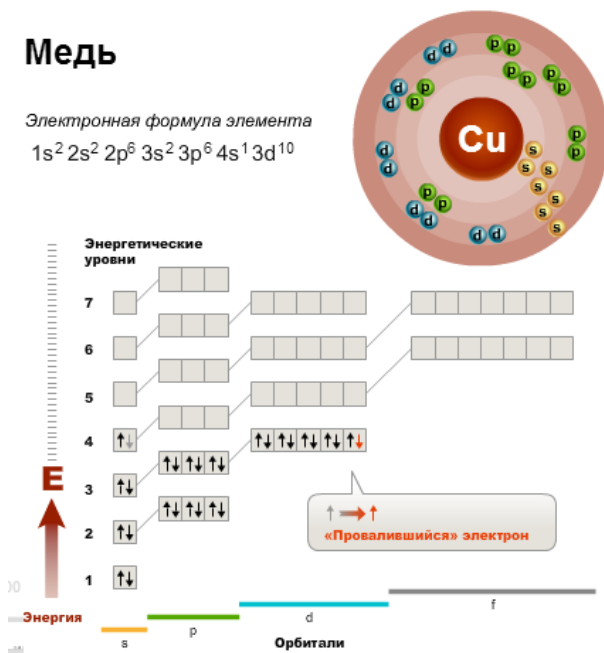
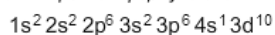


«Проскок» или «провал» электрона

У атомов Cr, Cu, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Pt, Au имеет место «провал» электрона с s-подуровня внешнего слоя на d-подуровень предыдущего слоя, что приводит к энергетически более устойчивому состоянию атома. Например, электронная формула атома меди, исходя из вышенаписанного, должна иметь вид: $\text{Cu } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$. Однако в действительности один из двух 4s-электронов «проваливается» на 3d-подуровень, и атом меди имеет следующую конфигурацию: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$.

Медь

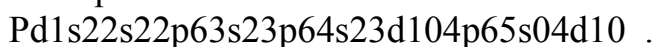
Электронная формула элемента



Для элементов IB-подгруппы характерна конфигурация внешнего слоя: $ns^1(n-1)d^{10}$.

Для элементов Cr и Mo характерна конфигурация внешнего слоя: $ns^1(n-1)d^5$.

Особо следует отметить палладий, у которого «проваливаются» два электрона:



Возбужденное состояние атома

Все электронные конфигурации, о которых мы говорили выше, являются конфигурациями с наименьшей энергией и соответствуют **основному состоянию** атома.

Получив энергию извне (облучение или нагревание системы), один либо несколько электронов могут переходить на более высокий энергетический подуровень.

Определение

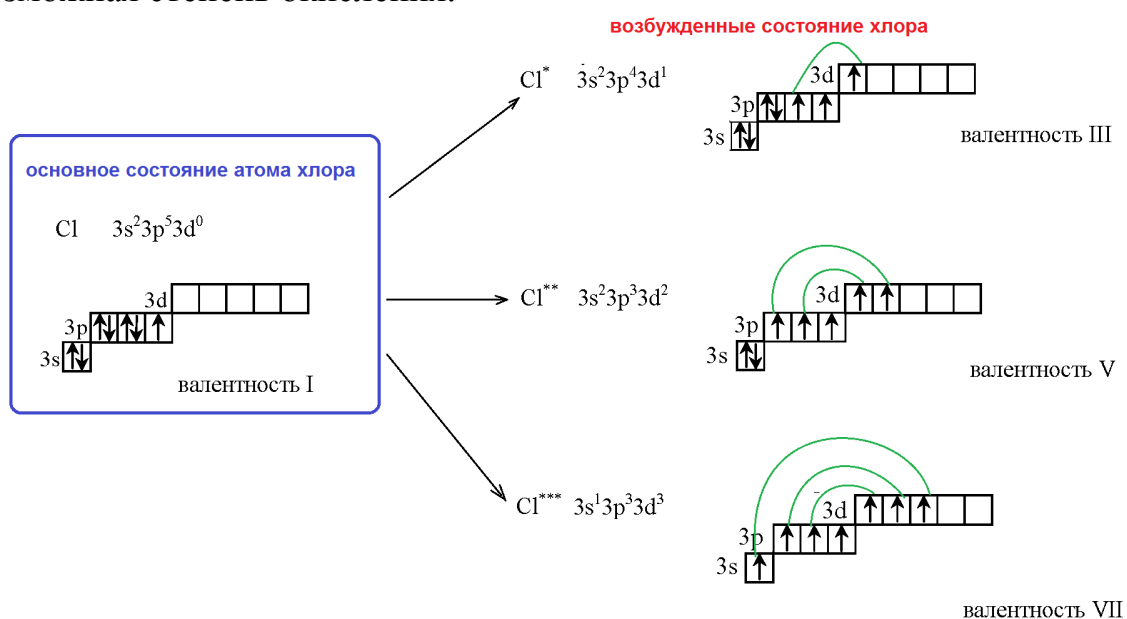
Состояние атома, при котором электрон из электронной пары с предыдущего подуровня «распаривается» и переходит на следующий подуровень, называется **возбужденным состоянием атома**.

Возбужденное состояние атома является неустойчивым, и через некоторое время электрон теряет энергию, перейдя на энергетическую орбиталь с меньшей энергией, испустив при этом квант света.

Определение

Состояние, которое требует для повышения энергии электрона наименьших энергетических затрат, называют **первым возбужденным состоянием**. Состояние, при котором все валентные электроны являются неспаренными, называют **максимально возбужденным состоянием**.

Например, для атома хлора возможны три возбужденных состояния, обозначенные на рисунке как Cl*, Cl**, Cl***, причем последнее является максимально возбужденным состоянием. У атомов в возбужденном состоянии меняется число валентных электронов и, соответственно, возможная степень окисления.



Литература: [1, 2, 3, 4, 5, 6].

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ ЗНАНИЙ

1. Что такое атом?
2. Что такое молекула?
3. Что такое атомная масса?
4. Что такое относительная молекулярная масса? Как ее найти?
5. Что такое молярная масса вещества? В каких единицах она выражается?
6. Как вычислить количество вещества, зная массу, объём или число структурных единиц?
7. Как формулируется закон Авогадро?
8. Что называется относительной плотностью одного газа по другому?
9. Сформулируйте закон постоянства состава.
10. Сформулируйте закон сохранения массы веществ.

11. Сколько неспаренных электронов содержит атом бора в возбужденном состоянии:
12. Какая электронная формула соответствует иону O^{2-} ?
13. Как определяется число протонов в ядре?
14. Чему равно число электронных уровней атома элемента с номером 30?
15. Выберите наименее электроотрицательный элемент:
16. В ядре атома кислорода (^{16}O) число нейтронов:
17. Металл, строение внешнего энергетического уровня которого: $...4d^{10}5s^1$:
18. Электронная конфигурация атома рубидия:
19. У какого элемента заполняется предпоследний энергетический уровень электронами?
20. Укажите связь, образованную по донорно-акцепторному механизму :
21. Некоторым элементом образована высшая кислородосодержащая кислота формулой - H_3EO_4 . Укажите конфигурацию внешних электронов атома элемента в возбужденном состоянии:
22. В чем равенство 1 л газообразного кислорода и 1 л газообразного водорода при одинаковых температуре и давлении?
23. Электронная формула рения:
24. В ядре атома какого элемента 29 протонов?
25. С помощью главного квантового числа можно охарактеризовать:

Лекция 13. Тема: ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА.

Цель: дать представление о попытках классификации химических элементов и их состоятельности, которые разрабатывали предшественники Д.И. Менделеева, а также основные сведения об открытии закона Д.И. Менделеева; научить давать формулировку закона по Менделееву, а также современную на основе учения о строении атома; закрепить знание структуры периодической системы; физического смысла номера периода, номера группы, порядкового номера; закрепить знание причины изменения свойств элементов на основании положения в системе; научить обоснованно объяснять и сравнивать свойства элементов, а также образованных ими простых и сложных веществ; научить давать полную характеристику химического элемента в ПСХЭ; дать представление о значении Периодического закона и Периодической системы химических элементов для развития науки, промышленности; углубить и расширить знания о причинах возникновения разных видов химической связи и механизмах их образования; научить характеризовать химические связи по определенному плану; дать более полное представление о всех типах кристаллических решеток; научить соотносить зависимость физических и химических свойств веществ от вида химической связи и типа кристаллической решетки;

закрепить знание понятий металлической и водородной связи, научить объяснять механизмы их образования, характеризовать физические свойства с данными видами химической связи; дать представление о причинах единства всех типов химической связи; обобщить, закрепить знание и умение применять их в решении упражнений; обобщить и систематизировать знания о типах гибридизации атомных орбиталей в органических соединениях; научить применять данные знания для объяснения гибридизации в неорганических соединениях, закрепить знания зависимости геометрии молекул частицы от типа гибридизации.

Количество часов: 1 час.

План

1. Периодический закон и строение атома.
2. Понятие и химической связи.
3. Ковалентная химическая связь.
4. Ионная химическая связь.
5. Металлическая химическая связь.
6. Водородная химическая связь.
7. Комплексообразование.

Ключевые понятия и термины: атомы металлов и неметаллов, идеал прочности энергетического уровня, химическая связь, ионная связь, формульная единица, электроотрицательность, ряд электроотрицательности, ковалентная неполярная связь, кратность связи, длина связи, электронные формулы, структурные формулы, ковалентная полярная связь, кратный заряд, металлическая связь, атом-ион, обобществленные электроны, период, группа, периодическая смена свойств, атом, ядро атома, электрон, энергетические уровни и подуровни, валентность, степень окисления, изотопы, ионы, типы химической связи, общие электронные пары, электростатическое притяжение, донорно-акцепторный кристаллы ионные, молекулярные, атомные, химические и физические свойства.

История создания Периодического закона Д.И. Менделеева

Периодический закон — один из фундаментальных законов природы. Он был открыт великим русским ученым Д. И. Менделеевым в 1869 г. Дмитрий Иванович Менделеев пытался классифицировать известные на тот момент химические элементы. В основу своих поисков ученый положил значения атомных масс элементов, поэтому и формулировка закона тогда звучала так: «...Свойства элементов, а потому и свойства образуемых ими простых и сложных тел, стоят в периодической зависимости от их атомного веса». Выбор атомной массы связан с тем, что в середине XIX в. это была единственная определяемая характеристика элемента (никаких представлений об атомных или ионных радиусах, энергии ионизации, сродстве к электрону, электроотрицательности в те времена не существовало).

ОПЫТЪ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ

ОСНОВАННОЙ НА ИХЪ АТОМНОМЪ ВѢСѢ И ХИМИЧЕСКОМЪ СХОДСТВѢ

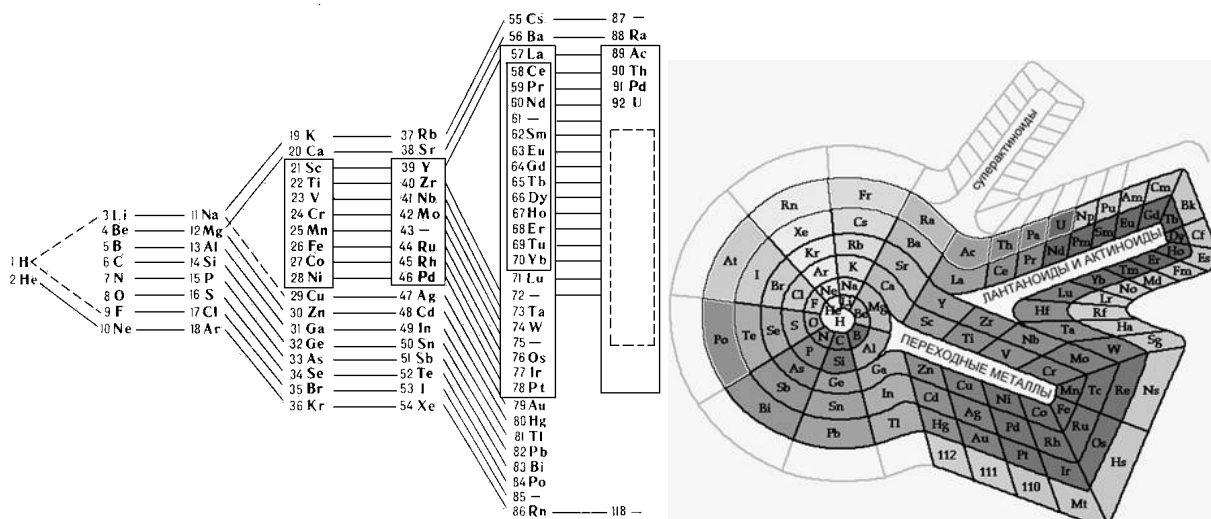
		Ti = 50	Zr = 90	? = 180.
		V = 51	Nb = 94	Ta = 182
		Cr = 52	Mo = 96	W = 186.
		Mn = 53	Rh = 104,4	Pt = 197,4
		Fe = 56	Ru = 104,4	Ir = 198
		Ni = Co = 59	Pl = 106,6	Os = 199.
H = 1		Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200
Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,2	Cd = 112	
B = 11	Al = 27,4	? = 68	Ur = 116	Au = 197?
C = 12	Si = 28	? = 70	Sn = 118	
N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122	Bi = 210?
O = 16	S = 32	Se = 79,4	Te = 128?	
F = 19	Cl = 35	Br = 80	I = 127	
Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85,4	Cs = 133
		Ca = 40	Sr = 87,6	Ba = 137
		? = 45	Ce = 92	Pb = 207
		?Er = 56	La = 94	
		?Yt = 60	Th = 95	
		?In = 75,6	Th = 118?	

Д. Менделѣевъ

Таблица «Опыт системы элементов», основанная на их атомном весе и химическом сходстве, составленная Д. И. Менделеевым 1 марта 1869 г.

Не следует полагать, что Менделеев был единственным ученым, предпринявшим попытку систематизации и упорядочивания всех известных к тому времени элементов. Большинству открытий независимо от области науки предшествует огромное количество предпосылок. Так и в случае с периодической таблицей — многие ученые до Д. И. Менделеева предпринимали попытки систематизировать элементы и выявить некие закономерности.

Так, известны *лестничная*, *спиральная* и *винтовая* формы записи таблицы элементов.



Лестничная (слева) и спиральная (справа) форма периодической системы элементов (разработаны Н. Бором в 1921 г. и проф. Т. Бенфи в 1960 г. соответственно)

Периодический закон помог ученым понять, как устроен атом. В свою очередь, учение об атомном строении позволило уточнить формулировку периодического закона. Оказалось, что основная характеристика

химического элемента — не атомная масса, а заряд ядра атома, поэтому **современная формулировка периодического закона** звучит так: Свойства элементов, а также свойства образуемых ими соединений находятся в периодической зависимости от величины заряда ядра их атомов. *Графическим выражением* периодического закона является **периодическая система (ПС)** химических элементов, которую представляют обычно в виде таблицы.

Периодическая система (ИЮПАК, 2013 г.)

Key:																	
atomic number		Symbol		name		standard atomic weight											
1 H hydrogen (1.007, 1.008)	2 He helium 4.003																
3 Li lithium (6.938, 6.997)	4 Be beryllium 9.012																
11 Na sodium 22.99	12 Mg magnesium (24.30, 24.31)																
13 Al aluminium 26.98	14 Si silicon (28.08, 28.09)	15 P phosphorus 30.97	16 S sulfur (32.05, 32.06)	17 Cl chlorine (35.44, 35.46)	18 Ar argon 39.95												
19 K potassium 39.10	20 Ca calcium 40.08	21 Sc scandium 44.96	22 Ti titanium 47.87	23 V vanadium 50.94	24 Cr chromium 52.00	25 Mn manganese 54.94	26 Fe iron 55.85	27 Co cobalt 58.93	28 Ni nickel 58.69	29 Cu copper 63.55	30 Zn zinc (65.382)	31 Ga gallium 69.72	32 Ge germanium 72.63	33 As arsenic 74.92	34 Se selenium 78.96(3)	35 Br bromine (79.90, 79.91)	36 Kr krypton 83.80
37 Rb rubidium 85.47	38 Sr strontium 87.62	39 Y yttrium 88.91	40 Zr zirconium 91.22	41 Nb niobium 92.91	42 Mo molybdenum (95.962)	43 Tc technetium	44 Ru ruthenium 101.1	45 Rh rhodium 101.07	46 Pd palladium 106.4	47 Ag silver 107.87	48 Cd cadmium 112.41	49 In indium 114.82	50 Sn tin 118.71	51 Sb antimony 121.76	52 Te tellurium 127.6	53 I iodine 126.91	54 Xe xenon 131.3
55 Cs caesium 132.9	56 Ba barium 137.3	57-71 lanthanoids	72 Hf hafnium 178.5	73 Ta tantalum 180.9	74 W tungsten 183.8	75 Re rhenium 186.2	76 Os osmium 190.2	77 Ir iridium 192.2	78 Pt platinum 195.1	79 Au gold 197.0	80 Hg mercury 200.6	81 Tl thallium (204.3, 204.4)	82 Pb lead 207.2	83 Bi bismuth 209.0	84 Po polonium	85 At astatine	86 Rn radon
87 Fr francium	88 Ra radium	89-103 actinoids	104 Rf rutherfordium	105 Db dubnium	106 Sg seaborgium	107 Bh bohrium	108 Hs hassium	109 Mt meitnerium	110 Ds darmstadtium	111 Rg roentgenium	112 Cn copernicium	114 Fl flerovium	116 Lv livermorium				
57 La lanthanum 138.9	58 Ce cerium 140.1	59 Pr praseodymium 140.9	60 Nd neodymium 144.2	61 Pm promethium	62 Sm samarium 150.4	63 Eu europium 151.9	64 Gd gadolinium 157.3	65 Tb terbium 158.9	66 Dy dysprosium 162.5	67 Ho holmium 164.9	68 Er erbium 167.3	69 Tm thulium 168.9	70 Yb ytterbium 173.1	71 Lu lutetium 175.0			
89 Ac actinium	90 Th thorium 232.0	91 Pa protactinium 231.0	92 U uranium 238.0	93 Np neptunium	94 Pu plutonium	95 Am americium	96 Cm curium	97 Bk berkelium	98 Cf californium	99 Es einsteinium	100 Fm fermium	101 Md mendelevium	102 No nobelium	103 Lr lawrencium			

Каждый элемент в периодической системе имеет свое место, определяемое номером группы и номером периода. *Порядковый номер* элемента в периодической системе — наиболее важная характеристика элемента. Именно порядковый номер (или атомный номер) указывает на заряд ядра атома данного элемента, а следовательно, на число протонов в ядре и на число электронов в атоме. Совпадение величины заряда ядра и атомного номера элемента в периодической таблице Д. И. Менделеева было экспериментально подтверждено в 1913 г. Г. Мозли, изучавшим рентгеновские спектры различных элементов.

ВАРИАНТЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева состоит из вертикально расположенных колонок (групп элементов) и горизонтально расположенных рядов (периодов). В настоящее время известно множество модификаций периодической таблицы элементов. В последнее время в соответствии с рекомендациями ИЮПАК начинает использоваться длиннопериодная периодическая таблица, состоящая из 18 групп.

1 H водород 1,007(15)																	2 He гелий 4,002(603)																		
3 Li литий 6,941(3)	4 Be бериллий 9,012(152)											5 B бор 10,811(7)	6 C углерод 12,010(7)	7 N азот 14,007(4)	8 O кислород 15,999(4)	9 F фтор 18,998(4325)	10 Ne неон 20,179(7)																		
11 Na натрий 22,989(7683)	12 Mg магний 24,304(7)											13 Al алюминий 26,981(5386)	14 Si кремний 28,085(5)	15 P фосфор 30,973(762)	16 S сера 32,06(5)	17 Cl хлор 35,45(3)	18 Ar аргон 39,948(1)																		
19 K калий 39,098(3)	20 Ca кальций 40,078(4)	21 Sc скандий 44,955(9126)	22 Ti титан 47,88(7)	23 V ванадий 50,941(5)	24 Cr хром 51,996(1)	25 Mn марганец 54,938(044)	26 Fe железо 55,845(2)	27 Co кобальт 58,933(196)	28 Ni никель 58,69(3)	29 Cu медь 63,546(3)	30 Zn цинк 65,38(4)	31 Ga галлий 69,723(1)	32 Ge германий 72,63(1)	33 As мышьяк 74,921(602)	34 Se селен 78,96(4)	35 Br бром 79,904(1)	36 Kr криптон 83,798(2)																		
37 Rb рубидий 85,467(8)	38 Sr стронций 87,62(1)	39 Y иттрий 88,906(2)	40 Zr цирконий 91,224(2)	41 Nb ниобий 92,906(3)	42 Mo молибден 95,94(1)	43 Tc технеций 97,907(2)	44 Ru рутений 101,07(2)	45 Rh родий 102,905(5)	46 Pd палладий 106,42(1)	47 Ag серебро 107,868(2)	48 Cd кадмий 112,411(8)	49 In индий 114,818(1)	50 Sn олово 118,710(3)	51 Sb сурьма 121,757(1)	52 Te теллур 127,6(3)	53 I йод 126,905(452)	54 Xe ксенон 131,29(4)																		
55 Cs цезий 132,905(45)	56 Ba барий 137,327(7)	57-71 лантаноиды	72 Hf hafний 178,48(3)	73 Ta тантал 180,947(1)	74 W вольфрам 183,84(1)	75 Re рений 186,207(1)	76 Os осмий 190,23(1)	77 Ir иридий 192,222(1)	78 Pt платина 195,084(1)	79 Au золото 196,966(57)	80 Hg ртуть 200,59(2)	81 Tl таллий 204,38(3)	82 Pb свинец 207,2(1)	83 Bi висмут 208,980(4)	84 Po полоний 209(2)	85 At астат 210(1)	86 Rn радон 222(1)																		
87 Fr франций 223(1)	88 Ra радий 226(1)	89-103 актиноиды	104 Rf роуффенбергий 261(14)	105 Db дубний 262(14)	106 Sg себоргий 263(14)	107 Bh берклий 264(14)	108 Hs хаслерий 265(14)	109 Mt мейтнерий 266(14)	110 Ds дэбнерий 267(14)	111 Rg розенбергий 268(14)																									
																		57 La лантан 138,905(1)	58 Ce церий 140,12(1)	59 Pr прометий 140,907(1)	60 Nd неодим 144,24(1)	61 Pm прометий 144,912(1)	62 Sm самарий 150,36(1)	63 Eu европий 151,96(1)	64 Gd гадолиний 157,25(1)	65 Tb тербий 158,925(1)	66 Dy дибромий 162,50(1)	67 Ho гольмий 164,930(1)	68 Er эрбий 167,26(1)	69 Tm тулий 168,934(1)	70 Yb ytterбий 173,04(1)	71 Lu лютеций 174,967(1)			
																		89 Ac актиний 227(1)	90 Th торий 232,037(2)	91 Pa протактиний 231,036(2)	92 U уран 238,028(8)	93 Np нептуний 237,048(1)	94 Pu плутоний 244(1)	95 Am америкий 243(1)	96 Cm куриум 247(1)	97 Bk берклий 247(1)	98 Cf калорфорний 251(1)	99 Es эйнштейний 252(1)	100 Fm фермий 257(1)	101 Md менделеевский 258(1)	102 No нобеллий 259(1)	103 Lr лоуренсий 260(1)			

Длиннопериодный вариант таблицы Д. И. Менделеева

В этой таблице группы элементов обозначаются арабскими цифрами.

Большинство химиков, особенно в России, продолжают пользоваться короткопериодной периодической таблицей.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА																																	
ПЕРИОДЫ	РЯДЫ	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII																								
I	1	1 H водород 1,00797								2 He гелий 4,0026																							
II	2	3 Li литий 6,941	4 Be бериллий 9,0122	5 B бор 10,811	6 C углерод 12,01115	7 N азот 14,0067	8 O кислород 15,9994	9 F фтор 18,9984	10 Ne неон 20,180																								
III	3	11 Na натрий 22,9898	12 Mg магний 24,305	13 Al алюминий 26,9815	14 Si кремний 28,086	15 P фосфор 30,9738	16 S сера 32,064	17 Cl хлор 35,453	18 Ar аргон 39,948																								
IV	4	19 K калий 39,0983	20 Ca кальций 40,08	21 Sc скандий 44,956	22 Ti титан 47,87	23 V ванадий 50,942	24 Cr хром 51,996	25 Mn марганец 54,938	26 Fe железо 55,847	27 Co кобальт 58,9332	28 Ni никель 58,69	29 Cu медь 63,546	30 Zn цинк 65,39	31 Ga галлий 69,723	32 Ge германий 72,59	33 As мышьяк 74,9216	34 Se селен 78,96	35 Br бром 79,904	36 Kr криптон 83,80														
	5	37 Rb рубидий 85,47	38 Sr стронций 87,62	39 Y иттрий 88,905	40 Zr цирконий 91,22	41 Nb ниобий 92,906	42 Mo молибден 95,94	43 Tc технеций 98	44 Ru рутений 101,07	45 Rh родий 102,905	46 Pd палладий 106,4	47 Ag серебро 107,868	48 Cd кадмий 112,40	49 In индий 114,818	50 Sn олово 118,71	51 Sb сурьма 121,75	52 Te теллур 127,6	53 I йод 126,9044	54 Xe ксенон 131,30														
V	6	55 Cs цезий 132,905	56 Ba барий 137,34	57 La* лантан 138,91	58 Ce церий 140,12	59 Pr протактиний 140,91	60 Nd неодим 144,24	61 Pm прометий 144,91	62 Sm самарий 150,36	63 Eu европий 151,96	64 Gd гадолиний 157,25	65 Tb тербий 158,93	66 Dy дибромий 162,50	67 Ho гольмий 164,93	68 Er эрбий 167,26	69 Tm тулий 168,93	70 Yb ytterбий 173,04	71 Lu лютеций 174,97	72 Hf hafний 178,49	73 Ta тантал 180,94	74 W вольфрам 183,85	75 Re рений 186,2	76 Os осмий 190,2	77 Ir иридий 192,2	78 Pt платина 195,09	79 Au золото 196,967	80 Hg ртуть 200,59	81 Tl таллий 204,37	82 Pb свинец 207,19	83 Bi висмут 208,98	84 Po полоний 209	85 At астат 210	86 Rn радон 222
	7	87 Fr франций 223	88 Ra радий 226	89 Ac** актиний 227	90 Th торий 232	91 Pa протактиний 231	92 U уран 238	93 Np нептуний 237	94 Pu плутоний 244	95 Am америкий 243	96 Cm куриум 247	97 Bk берклий 247	98 Cf калорфорний 251	99 Es эйнштейний 252	100 Fm фермий 257	101 Md менделеевский 258	102 No нобеллий 259	103 Lr лоуренсий 260	104 Rf роуффенбергий 261	105 Db дубний 262	106 Sg себоргий 266	107 Bh берклий 264	108 Hs хаслерий 265	109 Mt мейтнерий 266	110 Ds дэбнерий 267	111 Rg розенбергий 268							
		ВЫСШИЕ ОКСИДЫ		R ₂ O	RO	R ₂ O ₃	RO ₂	R ₂ O ₅	RO ₃	R ₂ O ₇	RO ₄																						
		ЛЕТУЧИЕ ВОДОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ				RH ₄	RH ₃	H ₂ R	HR																								
		ЛАНТАНОИДЫ*																	Ce 140,12	Pr 140,907	Nd 144,24	Pm 144,91	Sm 150,36	Eu 151,96	Gd 157,25	Tb 158,93	Dy 162,50	Ho 164,93	Er 167,26	Tm 168,93	Yb 173,04	Lu 174,97	
		АКТИНОИДЫ**																	Th 232,037	Pa 231,036	U 238,028	Np 237,048	Pu 244	Am 243	Cm 247	Bk 247	Cf 251	Es 252	Fm 257	Md 258	No 259	Lr 260	

Короткопериодный вариант таблицы Д. И. Менделеева

В короткопериодном варианте периодическая таблица содержит восемь групп элементов, они обозначаются римскими цифрами. Группами называют вертикальные колонки периодической системы. Группа состоит из двух подгрупп — *главной* и *побочной*. В последнее время вместо термина «главная подгруппа» используют термин «*группа А*» (с указанием номера группы), а вместо «побочной подгруппы» — «*группа В*». Так, пятую группу образуют элементы азот, фосфор, мышьяк, сурьма, висмут (группа VA) и ванадий, ниобий, тантал (группа VB).

СТРУКТУРА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

На данный момент известно 118 химических элементов. Следует обратить внимание, что варианты записи периодической системы могут отличаться друг от друга количеством элементов — это зависит от составителя и года издания этой таблицы. Поэтому рекомендуется пользоваться таблицей из доверенного источника, например с сайта ИЮПАК.

Таблица Д. И. Менделеева состоит из горизонтальных строк — периодов, и вертикальных столбцов — групп.

Определение

Период — это горизонтальный ряд элементов, расположенных в порядке возрастания зарядов ядер атомов.

В периодической системе Д. И. Менделеева семь периодов, последний период незавершенный. Каждый период (кроме первого) начинается щелочным металлом и заканчивается инертным газом. Первые три периода называются малыми, остальные — большими, так как содержат несколько строк. Всего в таблице Менделеева 10 строк. Основным признаком деления элементов на две строки в большом периоде — валентность.

Определение

Группа — это вертикальный ряд элементов, обладающих, как правило, равным количеством валентных электронов.

Атомы элементов, принадлежащих к одной группе, имеют одинаковое число валентных электронов и, следовательно, одинаковую высшую степень окисления. Так, электронные конфигурации атомов фосфора и ванадия таковы:

P $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$

V $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$

И атомы фосфора, и атомы ванадия содержат по пять валентных электронов. В атоме фосфора валентными являются пять электронов внешнего уровня $3s^2 3p^3$. В атоме ванадия валентными являются внешние s- и предвнешние d-электроны $3d^3 4s^2$. За счет пяти валентных электронов и фосфор, и ванадий проявляют высшую степень окисления +5, образуя высшие оксиды P_2O_5 и V_2O_5 . Различия в электронном строении атомов фосфора и ванадия, а также различия в валентных электронах обуславливают отнесение этих элементов к разным подгруппам — главной и побочной. *Главные подгруппы* образованы s- и p-элементами, *побочные подгруппы* — d- и f-элементами (*переходными металлами*).

Из 114 химических элементов 92 являются *металлами*. В периодической системе элементы-металлы расположены в начале периодов, а также в побочных подгруппах. Условной границей, отделяющей металлы от неметаллов, служит прямая, проведенная от бора до астата в длиннопериодном варианте периодической таблицы. Металлы оказываются левее и ниже этой прямой, неметаллы — правее и выше, а элементы, находящиеся вблизи прямой, имеют двойственную природу, иногда их называют **металлоидами**, или **амфотерными** элементами.

Определение

Металлы — это элементы, в атомах которых мало валентных электронов, и которые их легко отдают, тем самым проявляя *восстановительные* свойства. К металлам, например, относятся литий, бериллий.

Определение

Неметаллы — это элементы, в атомах которых много валентных электронов и которые имеют тенденцию принимать электроны, то есть выступают в роли *окислителей*.

Таким образом, при движении по периоду происходит переход от типичных элементов-металлов к элементам-неметаллам — бору, углероду, азоту, кислороду, фтору, неону.

ПЕРИОДЫ	ГРУППЫ																					
	1 (IA)	2 (IIA)	3 (IIIB)	4 (IVB)	5 (VB)	6 (VIB)	7 (VIIB)	8 (VIIIB)	9 (VIIIB)	10 (VIIIB)	11 (IB)	12 (IIB)	13 (IIIA)	14 (IVA)	15 (VA)	16 (VIA)	17 (VIIA)	18 (VIIIA)				
1	H ¹ 1,0079 Водород																	H	He ² 4,00260 Гелий			
2	Li ³ 6,941 Литий	Be ⁴ 9,01218 Бериллий															B ⁵ 10,81 Бор	C ⁶ 12,011 Углерод	N ⁷ 14,0067 Азот	O ⁸ 15,9994 Кислород	F ⁹ 18,9984 Фтор	Ne ¹⁰ 20,179 Неон
3	Na ¹¹ 22,989 Натрий	Mg ¹² 24,305 Магний															Al ¹³ 26,9815 Алюминий	Si ¹⁴ 28,0855 Кремний	P ¹⁵ 30,973 Фосфор	S ¹⁶ 32,06 Сера	Cl ¹⁷ 35,453 Хлор	Ar ¹⁸ 39,948 Аргон
4	K ¹⁹ 39,0983 Калий	Ca ²⁰ 40,08 Кальций	Sc ²¹ 44,9559 Скандий	Ti ²² 47,88 Титан	V ²³ 50,9415 Ванадий	Cr ²⁴ 51,996 Хром	Mn ²⁵ 54,938 Марганец	Fe ²⁶ 55,847 Железо	Co ²⁷ 58,9332 Кобальт	Ni ²⁸ 58,69 Никель	Cu ²⁹ 63,546 Медь	Zn ³⁰ 65,39 Цинк	Ga ³¹ 69,72 Галлий	Ge ³² 72,59 Германий	As ³³ 74,9216 Мышьяк	Se ³⁴ 78,96 Селен	Br ³⁵ 79,904 Бром	Kr ³⁶ 83,80 Криптон				
5	Rb ³⁷ 85,4678 Рубидий	Sr ³⁸ 87,62 Стронций	Y ³⁹ 88,9059 Иттрий	Zr ⁴⁰ 91,22 Цирконий	Nb ⁴¹ 92,9064 Ниобий	Mo ⁴² 95,94 Молибден	Tc ⁴³ [98] Технеций	Ru ⁴⁴ 101,07 Рутений	Rh ⁴⁵ 102,905 Родий	Pd ⁴⁶ 106,42 Палладий	Ag ⁴⁷ 107,868 Серебро	Cd ⁴⁸ 112,41 Кадмий	In ⁴⁹ 114,82 Индий	Sn ⁵⁰ 118,69 Олово	Sb ⁵¹ 121,75 Сурьма	Te ⁵² 127,60 Теллур	I ⁵³ 126,904 Иод	Xe ⁵⁴ 131,29 Ксенон				
6	Cs ⁵⁵ 132,905 Цезий	Ba ⁵⁶ 137,33 Барий	La ⁵⁷ 138,905 Лантан	Hf ⁷² 178,49 Гафний	Ta ⁷³ 180,9479 Тантал	W ⁷⁴ 183,85 Вольфрам	Re ⁷⁵ 186,207 Рений	Os ⁷⁶ 190,2 Осмий	Ir ⁷⁷ 192,22 Иридий	Pt ⁷⁸ 195,08 Платина	Au ⁷⁹ 196,967 Золото	Hg ⁸⁰ 200,59 Ртуть	Tl ⁸¹ 204,383 Таллий	Pb ⁸² 207,2 Свинец	Bi ⁸³ 208,980 Висмут	Po ⁸⁴ [209] Полоний	At ⁸⁵ [210] Астат	Rn ⁸⁶ [222] Радон				
7	Fr ⁸⁷ [223] Франций	Ra ⁸⁸ [226] Радий	Ac ⁸⁹ [227] Актиний	Rf ¹⁰⁴ [261] Резерфордий	Db ¹⁰⁵ [262] Дубний	Sg ¹⁰⁶ [266] Сибоггий	Bh ¹⁰⁷ [264] Борий	Hs ¹⁰⁸ [269] Гассий	Mt ¹⁰⁹ [268] Мейнерий	Ds ¹¹⁰ [271] Дармштадтий	111	112	113	114								

* Лантаноиды

58 Ce 140,12 Цезий	59 Pr 140,908 Прозермидий	60 Nd 144,24 Неодим	61 Pm [145] Прометий	62 Sm 150,36 Самарий	63 Eu 151,96 Европий	64 Gd 157,25 Гадолиний	65 Tb 158,925 Тербий	66 Dy 162,50 Диспрозий	67 Ho 164,930 Гольмий	68 Er 167,26 Эрбий	69 Tm 168,934 Тулий	70 Yb 173,04 Иттербий	71 Lu 174,967 Лютеций
--------------------------	---------------------------------	---------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	------------------------------	----------------------------	------------------------------	-----------------------------	--------------------------	---------------------------	-----------------------------	-----------------------------

** Актиноиды

90 Th 232,038 Торий	91 Pa [231] Протактиний	92 U 238,029 Уран	93 Np [237] Нептуний	94 Pu [244] Плутоний	95 Am [243] Америций	96 Cm [247] Кюрий	97 Bk [247] Берклий	98 Cf [251] Калифорний	99 Es [252] Эйнштейний	100 Fm [257] Фермий	101 Md [260] Менделеевий	102 No [259] Нобелий	103 Lr [262] Лоуренсий
---------------------------	-------------------------------	-------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	-------------------------	---------------------------	------------------------------	------------------------------	---------------------------	--------------------------------	----------------------------	------------------------------

Если порядковый номер указывает на общее число электронов в атоме элемента, то номер периода указывает на число энергетических уровней, на которых расположены электроны в этом атоме. Так, все 15 электронов в атоме фосфора (элемент № 15) расположены на трех энергетических уровнях (т. к. фосфор — элемент третьего периода). Все 26 электронов в атоме железа (элемент № 26) расположены на четырех энергетических уровнях (т. к. железо — элемент четвертого периода).

Отдельно в системе Менделеева выделены два ряда металлов: лантаноиды и актиноиды. Лантаноиды сходны с элементом № 57 лантаном и занимают промежуточное положение между лантаном и гафнием (№ 72). Свойства лантаноидов очень близки между собой, у них сильно выражена горизонтальная аналогия. Семейство актиноидов также состоит из 14 элементов, однако горизонтальная аналогия выражена у них слабее, чем у лантаноидов. Кроме того, между двумя этими семействами существует вертикальная аналогия, то есть, например, химические свойства прометия и нептуния сходны.

Кратко о строении атома

Все вещества, а именно они являются предметом изучения химии, состоят из атомов. Все известные виды атомов, иначе называемые химическими элементами, представлены в периодической системе Д. И. Менделеева. Атом имеет сложное строение. Он состоит из ядра и электронных оболочек. Ядро составляют два вида элементарных частиц — протоны и нейтроны.

Число протонов в ядре определяет его заряд, который равен порядковому номеру элемента.

Например, элемент хлор имеет порядковый номер 17, значит, его ядро состоит из 17 протонов.

Атом электронейтрален, значит, число электронов в нем равно числу протонов.

В природе могут существовать и заряженные атомы — ионы. Они образуются из нейтральных атомов при потере или присоединении электронов. Электроны в атоме различаются по энергии, то есть находятся на разных энергетических уровнях.

Число уровней равно номеру периода, в котором находится элемент.

Число электронов на внешнем уровне (их называют валентными) — номеру группы.

Например, в атоме хлора электроны находятся на трех энергетических уровнях, причем на внешнем их число равно 7. Наиболее устойчивы атомы или ионы, внешний уровень которых заполнен полностью (например, инертные газы).

В ходе химических превращений атом может отдать только внешние электроны. Поэтому *высшая положительная степень окисления элемента совпадает с номером группы*. Она, как правило, реализуется в соединениях элемента с кислородом — оксидах и гидроксидах. Так, высшая степень окисления хлора равна +7, что соответствует высшему оксиду Cl_2O_7 и высшей кислородсодержащей кислоте HClO_4 . А вот низшая (наименьшая отрицательная степень окисления) проявляется в соединениях неметаллов с водородом. Для нахождения ее абсолютного значения надо из 8 вычесть номер группы, в которой находится элемент. Например, для хлора она равна -1 и реализуется в хлороводороде HCl .

Характеристика элемента

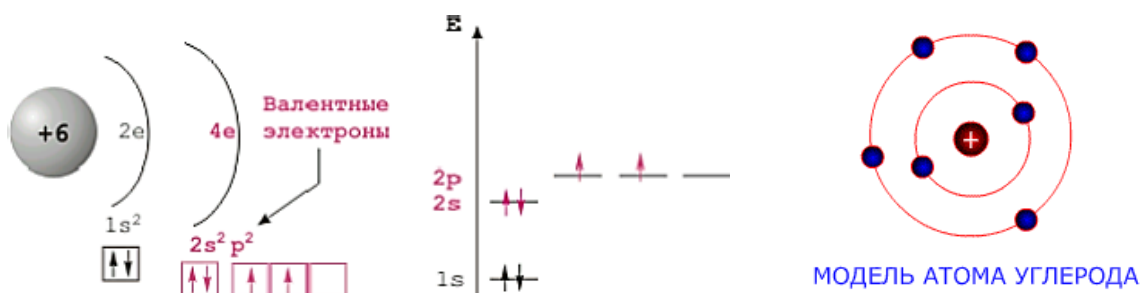
Что характеризует химический элемент? Прежде всего, его *порядковый номер*, то есть число протонов в ядре. Химический элемент обладает определенным *радиусом атома*, *электроотрицательностью*, которая численно характеризует способность атома притягивать к себе электроны, то есть окислительные свойства элемента.

Для удобства характеристики элемента по ПС можно использовать следующий алгоритм (на примере углерода):

1. *Порядковый номер* элемента (№) определяет его *заряд ядра (зарядное число Z)*, а следовательно, количество протонов Np^+ (обозначение протона — p^+) и общее количество электронов Ne^- (обозначение

электрона — e^-) в ядре. Для углерода порядковый номер равен 6, следовательно, ядро атома углерода состоит из 6 протонов и 6 электронов. Схематически это рассуждение можно записать следующим образом: № (C)=6 \Rightarrow Z=6; № e^- =6

2. *Атомная масса* элемента, или *массовое число изотопа* (A), равна сумме масс протонов и нейтронов (обозначение нейтрона — n10) в ядре, следовательно, по разности можно вычислить количество нейтронов N. Для углерода атомная масса равна 12 а.е.м., следовательно, количество нейтронов в атоме углерода равно 6. Схематическая запись: а.е.м. A(C)=12 а.е.м. \Rightarrow N=A-Z=12-6=6.
3. *Номер периода*, в котором находится элемент в ПС, численно равен *главному (радиальному) квантовому числу n* и определяет число энергетических уровней в атоме. Иногда встречается другое обозначение главного квантового числа — nг (по Зоммерфельду). Углерод находится во втором периоде ПС, следовательно, имеет два энергетических уровня, главное квантовое число равно 2. Схематическая запись: № пер. = 2 \Rightarrow n = 2.
4. *Номер группы*, в которой расположен элемент в ПС, соответствует числу электронов на внешнем энергетическом уровне. Углерод расположен в IV группе главной подгруппы, следовательно, на внешнем энергетическом уровне у него 4 электрона. Схематическая запись: № гр. = IV \Rightarrow Nвалентных \bar валентных = 4.



Элементы главных и побочных подгрупп

Свойства элементов главной и побочной подгрупп существенно различаются. В то же время благодаря периодической системе мы находим много общего в свойствах всех элементов, образующих данную группу.

Так, в VII группе имеются два элемента — хлор (VIIA группа) и марганец (VIIB группа). Хлор образует простое вещество — неметалл, газообразный при обычных условиях, очень ядовитый. Марганец — типичный металл со всеми свойствами металлов (твердый, пластичный, электропроводный). Что же объединяет эти несхожие элементы? Почему они находятся в одной группе периодической системы? Все дело в том, что и атомы хлора, и атомы марганца содержат по 7 валентных электронов:

Cl $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$;

$Mn\ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$.

Поэтому высшая степень окисления для этих элементов одна и та же, а именно +7.

Хлор и марганец образуют высшие оксиды одного состава: Cl_2O_7 и Mn_2O_7 . Оба эти оксида кислотные, энергично взаимодействуют с водой с образованием кислот одного и того же состава:

$Cl_2O_7 + H_2O \rightarrow 2HClO_4$ хлорная кислота,

$Mn_2O_7 + H_2O \rightarrow 2HMnO_4$ марганцевая кислота.

Оба оксида (и отвечающие им кислоты) очень неустойчивы и являются сильнейшими окислителями.

И хлорная, и марганцевая кислота относятся к наиболее сильным кислотам. При нейтрализации кислот получают однотипные соли — перхлораты и перманганаты, например $KClO_4$ и $KMnO_4$. При небольшом нагревании обе соли легко разлагаются с выделением кислорода. Все это и позволяет рассматривать элементы хлор и марганец в одной группе периодической системы элементов Д. И. Менделеева.

Следует подчеркнуть, что закономерности изменения свойств по группам, описанные ниже, относятся **только к элементам главных подгрупп.**

Атомный радиус

Атомный радиус увеличивается с увеличением количества энергетических уровней, то есть сверху вниз по группе. У элементов, стоящих в одном периоде и обладающих равным количеством энергетических уровней, атомный радиус, на первый взгляд, меняться не должен. Однако вследствие взаимодействия ядра и электронов усиливается при движении по периоду слева направо, что приводит к незначительному сжатию атома — уменьшению его радиуса.

атомный радиус уменьшается

	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A
1	H							He
2	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

Электроотрицательность

Определение

Способность атома элемента притягивать к себе электроны химической связи называют **электроотрицательностью (ЭО)**.

Элементы-металлы легче отдают электроны, чем притягивают их, иными словами, они имеют низкую электроотрицательность — меньше 1,8. Элементы-неметаллы, наоборот, легче притягивают электроны и имеют высокие значения ЭО.

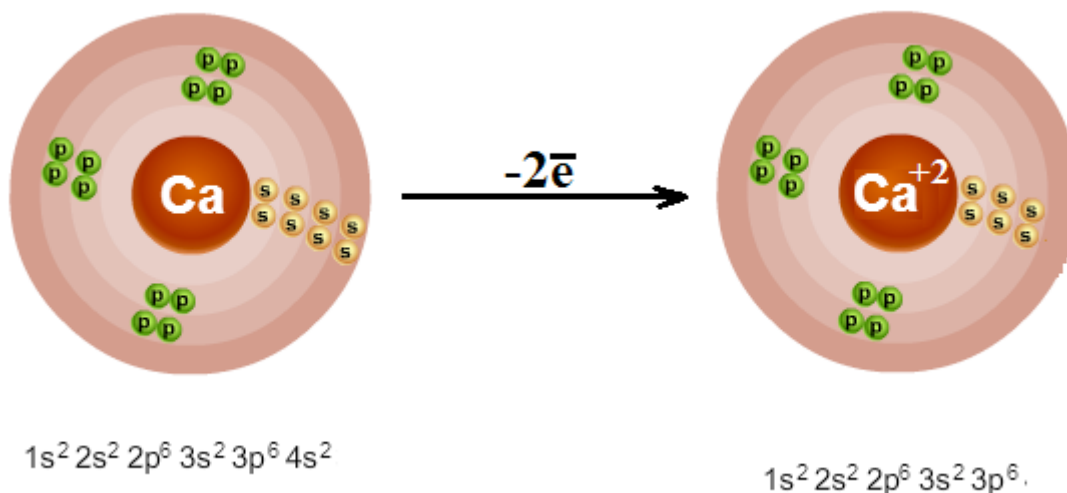


Окислительно-восстановительные свойства соединений элементов. Металличность и неметалличность

Слова «металл» и «неметалл» применимы не только к химическим элементам, но и к простым веществам. Например, говоря, что простое вещество является металлом, мы подразумеваем не только что оно состоит из атомов элемента-металла, но и определенную общность физических (металлический блеск, пластичность) и химических (восстановитель) свойств.

Напомним, что из известных на данный момент 116 химических элементов 98 являются металлами. Металлы расположены в главных подгруппах в левом нижем углу (относительно диагонали бор-астат) таблицы Менделеева и в побочных подгруппах.

Атомы металлов на внешнем уровне содержат не более четырех электронов, как правило, от одного до трех. Отдавая эти электроны, они приобретают устойчивую оболочку ближайшего инертного газа.



Таки образом, металлы в химических реакция являются **восстановителями** — они легко отдают электроны и приобретают положительную степень окисления. В этом заключается их принципиальное отличие от элементов-неметаллов.

Поэтому очень часто говорят о металлических свойствах как синониме восстановительных свойств.

В наибольшей степени металлические свойства выражены у элементов главной подгруппы I группы периодической системы — *щелочных металлов*. Их атомы настолько легко отдают валентный электрон, что в природе эти элементы встречаются исключительно в виде соединений.

Поскольку сверху вниз возрастают атомные радиусы элементов, сила притяжения валентных электронов к ядру ослабевает и увеличивается легкость отдачи внешних электронов, то есть восстановительные (или металлические) свойства.

Металлические (восстановительные) свойства элементов при движении по периоду убывают слева направо; а по группе убывают снизу вверх.

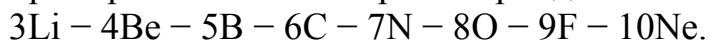
Элементы-металлы образуют генетический ряд химических соединений, в которых проявляются их металлические химические свойства: **металл** — **оксид металла** (Me_xO_y) — **гидроксид** (основание $Me^{+n}(OH)_n$). В сложных веществах проявление металлических свойств характеризуется понятием **основность**, и говорят, что оксиды и гидроксиды проявляют основные свойства. Соответственно, основные свойства оксидов и гидроксидов металлов сверху вниз по подгруппе увеличиваются, а кислотные — уменьшаются.

Элементы-неметаллы имеют на внешнем энергетическом уровне от четырех до семи электронов, при этом элементы восьмой группы образуют семейство инертных газов. Такие элементы имеют восемь электронов на внешнем энергетическом уровне, то есть такой уровень является завершенным, а сами элементы не вступают в химические реакции с другими элементами, то есть являются химически инертными.

Неметаллы в химических реакциях являются **окислителями** — они легко присоединяют электроны, отнимая их от атомов других элементов, и приобретают отрицательный заряд.

Легче всего принимают электроны те элементы, у которых число электронов на внешнем уровне больше четырех — до завершения внешнего уровня им более энергетически выгодно принять несколько электронов, чем отдать свои. В наибольшей степени свойства неметаллов проявляют *галогены* — элементы главной подгруппы VII группы.

Проследим закономерность изменения окислительных свойств по периоду на примере элементов второго периода:



Литий и бериллий (типичные металлы) — окислительными свойствами не обладают. Неметаллы бор и углерода — очень слабые окислители. Например, они реагируют с углеродом только в электрической печи, где температура превышает $1500^{\circ}C$. С неметаллом азотом алюминий вступает в реакцию уже при $1000^{\circ}C$, а с кислородом порошок алюминия реагирует при внесении в пламя горелки. Фтор окисляет порошкообразный алюминий уже при комнатной температуре. А вот завершающий второй период инертный газ неон вообще не вступает в химические реакции.

Таким образом, **неметаллические (окислительные) свойства** простых веществ при движении по периоду слева направо возрастают.

Элементы-неметаллы образуют генетический ряд химических соединений, в которых проявляются их неметаллические химические свойства: **неметалл — оксид неметалла (HMe_xO_y) — гидроксид неметалла** (кислородсодержащая кислота Hn(HMeO)_{n-}). В сложных веществах проявление неметаллических свойств характеризуется понятием кислотность, и говорят, что оксиды и гидроксиды проявляют кислотные свойства. Соответственно, кислотные свойства оксидов и гидроксидов неметаллов в высших степенях окисления сверху вниз по подгруппе уменьшаются, а основные — увеличиваются.

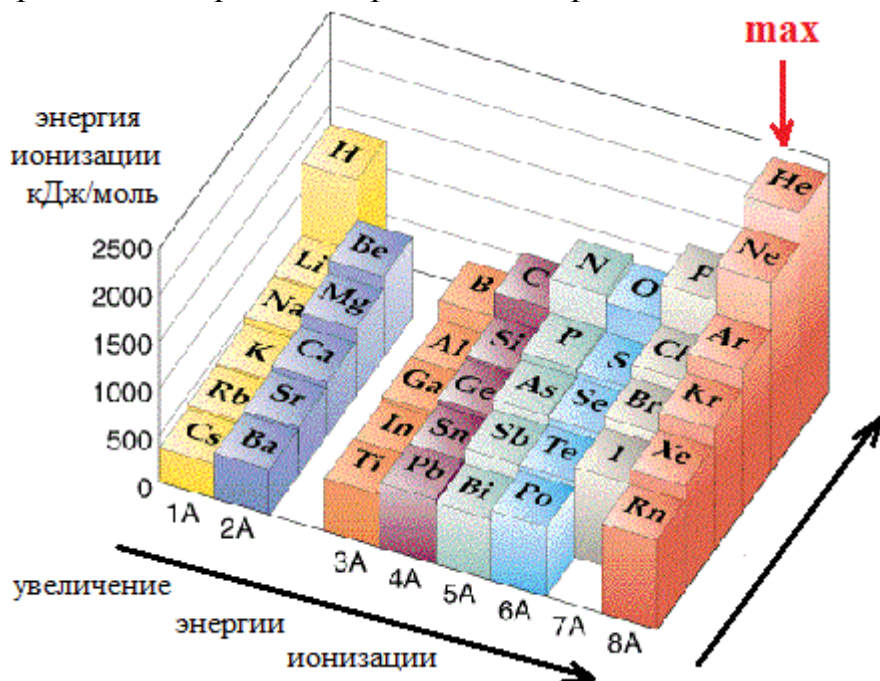
Кислотные свойства оксидов и гидроксидов по периоду слева направо также возрастают.

Но изменение окислительно-восстановительных свойств происходит постепенно. Так, металл бериллий, в отличие от типичного металла лития, взаимодействует не только с кислотами, но и со щелочами (что характерно для ряда неметаллов), а простое вещество графит, образованное элементом-неметаллом углеродом, подобно металлам, обладает металлическим блеском и проводит электрический ток.

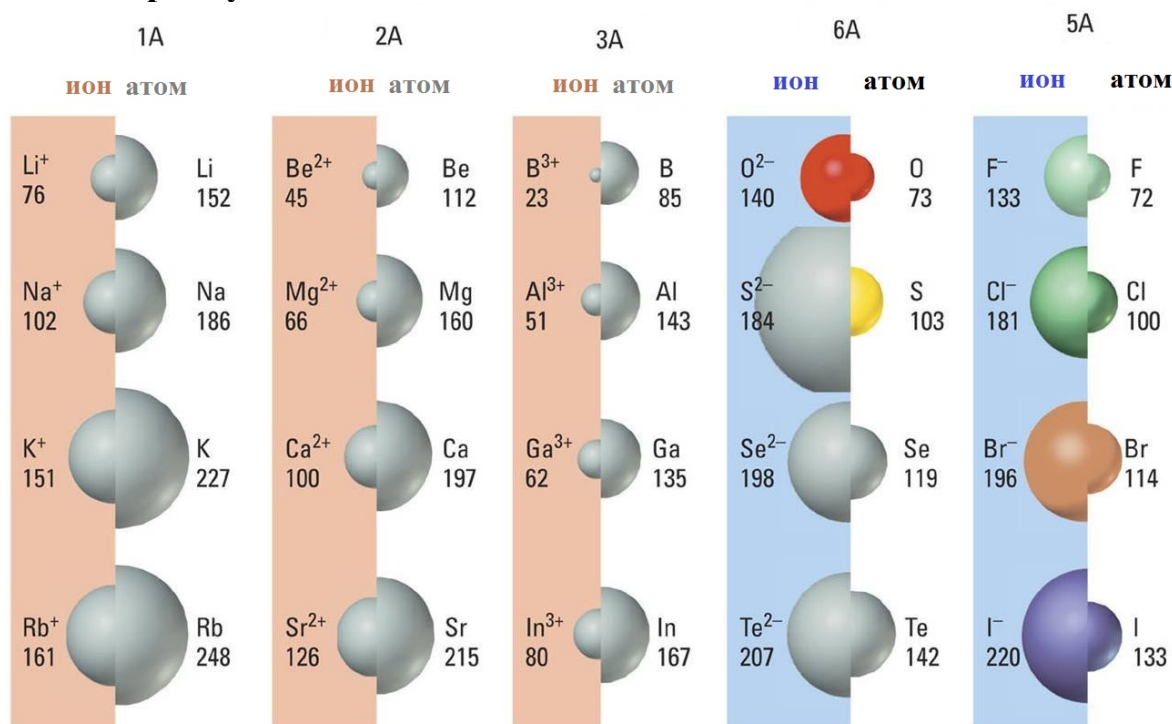
Энергия ионизации

Определение

Энергия ионизации — это наименьшая энергия, которая должна быть затрачена на отрыв электрона от нейтрального атома.

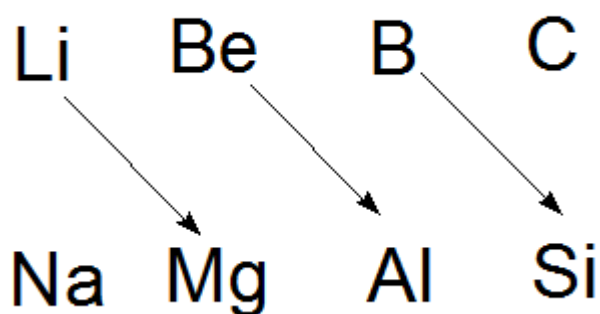


Ионный радиус

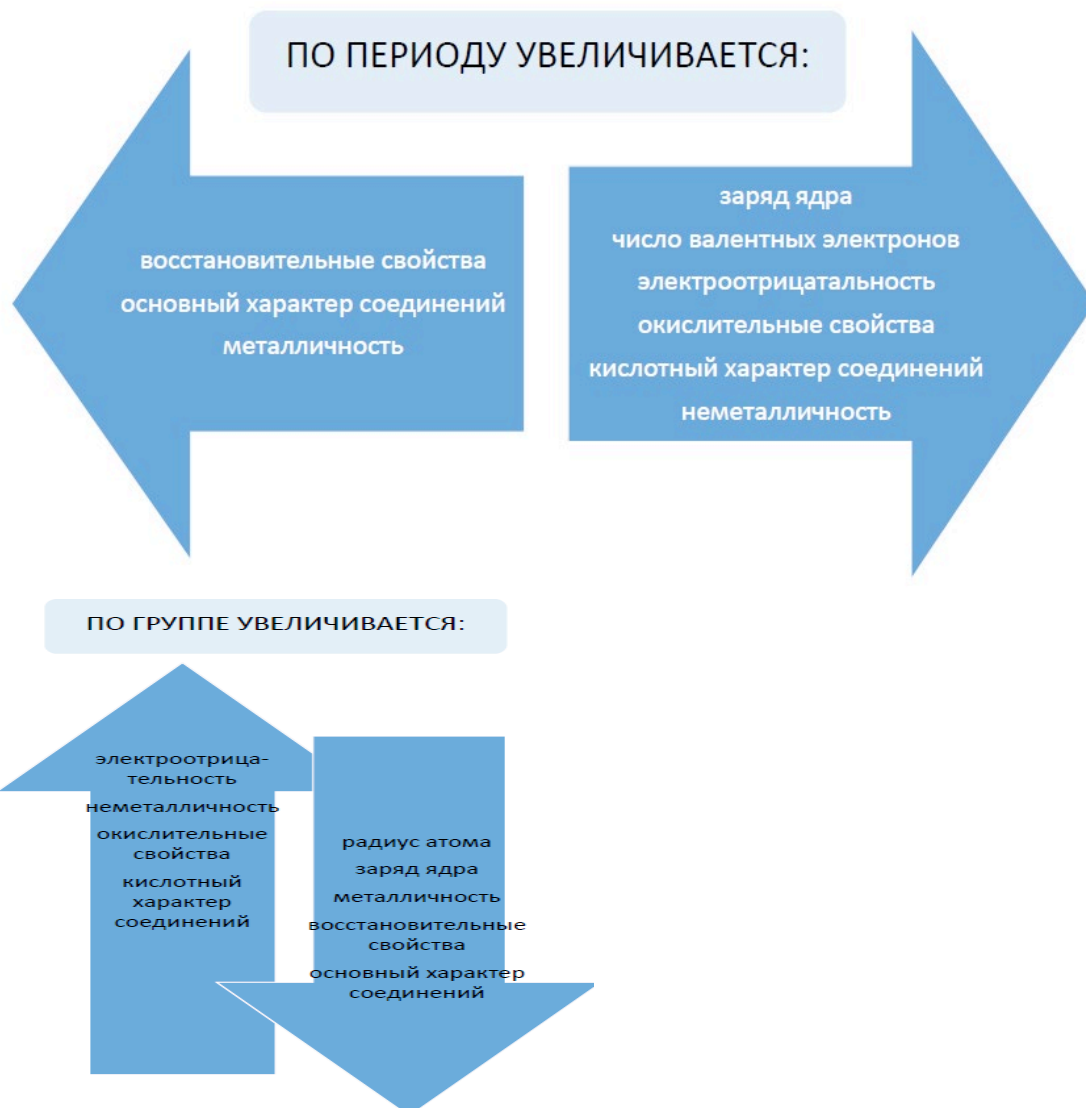


Диагональная периодичность

В заключение укажем, что химические элементы, расположенные в диагональном направлении периодической системы, также иногда могут проявлять близость многих физических и химических свойств. Это явление носит название *диагонального сходства*. Так, химические свойства лития и его соединений иногда оказываются гораздо ближе к свойствам магния, чем к свойствам остальных щелочных металлов. Аналогично свойства бериллия гораздо ближе к свойствам алюминия, чем к свойствам щелочноземельных металлов, а свойства бора ближе к свойствам кремния.



Диагональное сходство можно объяснить, если принять во внимание характер изменения атомных радиусов по группам и периодам: уменьшение радиусов в периодах (слева направо) приблизительно компенсируется увеличением радиусов в группах (сверху вниз). Тем самым оказываются весьма близки атомные радиусы лития и магния, бериллия и алюминия и др. Все вышеупомянутые закономерности изменения свойств условно отражены в схеме ниже:



Сравнение строения и свойств элементов VIIA и VIII групп

Чтобы увидеть, как изменяются свойства элементов по периоду рассмотрим строение и свойства типичных металлов и неметаллов - представителей IA и VIIA -группы. Кроме того, рассмотрим также свойства элементов побочных IB и VIII -групп и сравним их между собой.

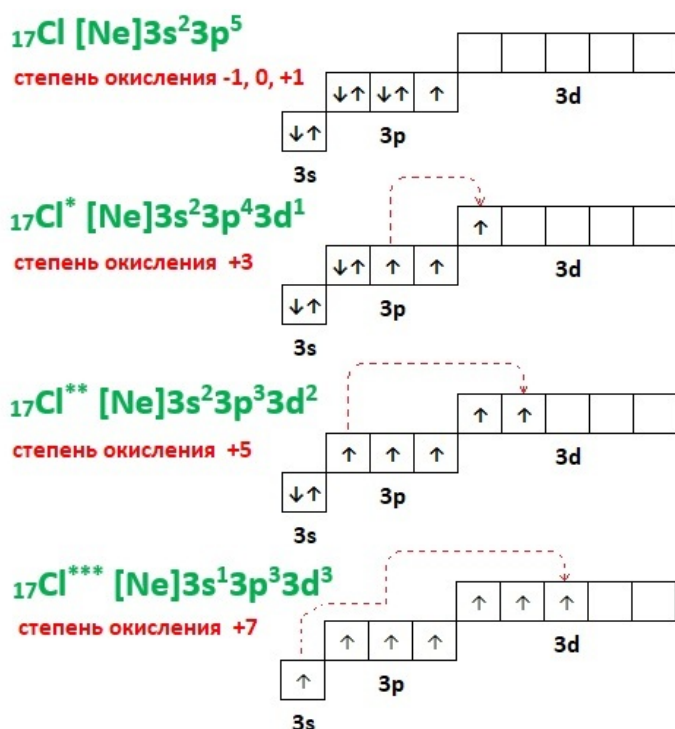
Периодическая система химических элементов

Группа → Период ↓	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H Водород																	2 He Гелий
2	3 Li Литий	4 Be Бериллий											5 B Бор	6 C Углерод	7 N Азот	8 O Кислород	9 F Фтор	10 Ne Неон
3	11 Na Натрий	12 Mg Магний											13 Al Алюминий	14 Si Кремний	15 P Фосфор	16 S Сера	17 Cl Хлор	18 Ar Аргон
4	19 K Калий	20 Ca Кальций	21 Sc Скандий	22 Ti Титан	23 V Ванадий	24 Cr Хром	25 Mn Марганец	26 Fe Железо	27 Co Кобальт	28 Ni Никель	29 Cu Медь	30 Zn Цинк	31 Ga Галлий	32 Ge Германий	33 As Мышьяк	34 Se Селен	35 Br Бром	36 Kr Криптон
5	37 Rb Рубидий	38 Sr Стронций	39 Y Иттрий	40 Zr Цирконий	41 Nb Ниобий	42 Mo Молибден	43 Tc Технеций	44 Ru Рутений	45 Rh Родий	46 Pd Палладий	47 Ag Серебро	48 Cd Кадмий	49 In Индий	50 Sn Олово	51 Sb Сурьма	52 Te Теллур	53 I Иод	54 Xe Ксенон
6	55 Cs Цезий	56 Ba Барий	*	72 Hf Гафний	73 Ta Тантал	74 W Вольфрам	75 Re Рений	76 Os Осмий	77 Ir Иридий	78 Pt Платина	79 Au Золото	80 Hg Ртуть	81 Tl Таллий	82 Pb Свинец	83 Bi Висмут	84 Po Полоний	85 At Астат	86 Rn Радон
7	87 Fr Франций	88 Ra Радий	**	104 Rf Резерфордий	105 Db Дубний	106 Sg Сибборгий	107 Bh Борий	108 Hs Хассий	109 Mt Мейтнерий	110 Ds Дармштадтий	111 Rg Рентгений	112 Cn Коперниций	113 Uut Унунтрий	114 Fl Флеровий	115 Uup Унунпентий	116 Lv Ливерморий	117 Uus Унунсептий	118 Uuo Унунвосьмий

К седьмой группе главной подгруппы Периодической системы относятся элементы *семейства галогенов*. В длиннопериодном варианте ПС эта группа 17. Элементы этой группы обладают строением и свойствами *типичных неметаллов*, то есть имеют небольшой радиус и 7 электронов на внешнем уровне, поэтому относятся к р-элементам.

Типичным представителем галогенов является хлор. Электронная конфигурация этого элемента отвечает электронной формуле $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ или $[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$. Это означает, что валентными являются 7 внешних электронов - 2 s-электрона и 5р-электронов, которые образуют 3 пары и имеют один неспаренный электрон. Поэтому, образуя связь с менее электроотрицательными элементами (водородом или металлами), хлор отнимает у них 1 электрон и достраивает тем самым свой незавершенный уровень. При этом хлор проявляет свойства окислителя и имеет в соединениях степень окисления -1.

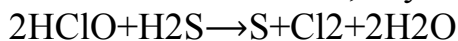
Нужно помнить, что хлор расположен в третьем периоде, поэтому имеет три энергетических уровня, а, значит на третьем, внешнем уровне у него имеются вакантные (незанятые) d-орбитали. При переходе в возбужденное состояние электроны с s- и p-подуровней могут перескакивать на более высокий d-энергетический подуровень:



В этом случае "распаренными" получают 3, 5 или 7 электронов. Поэтому в соединениях с более электроотрицательными элементами, а именно с кислородом, хлор может проявлять степени окисления +1; +3; +5 или +7. В этих степенях окисления он образует оксиды и соответствующие им кислородсодержащие кислоты:

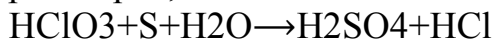
HCl - хлороводородная, соли - хлориды

HClO - хлорноватистая (кислотный оксид Cl_2O , соли — гипохлориты), очень слабая кислота, неустойчивая, окислитель:



HClO_2 - хлористая (кислотный оксид Cl_2O_3 , соли — хлориты), неустойчивая;

HClO_3 - хлорноватая (кислотный оксид — Cl_2O_5 , соли - хлораты, KClO_3 - бертоллева соль), в свободном виде не получена, «живет» только в растворах, сильный окислитель:



HClO_4 - хлорная (кислотный оксид — Cl_2O_7 , соли - перхлораты)

Все кислородсодержащие кислоты хлора являются **сильными окислителями**. Их свойства изменяются следующим образом:

с увеличением степени окисления хлора увеличивается сила кислородсодержащих кислот и их окислительные свойства.

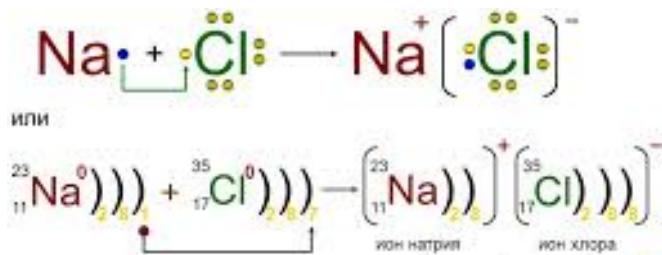
В то же время, в минимальной степени окисления (-1) хлор образует сильную кислоту HCl , но не является в ней окислителем.

Рассмотрим теперь особенности строения и свойств элементов **IA группы** (в длиннопериодном варианте ПС это тоже **группа I**) на примере натрия. Элементы этой группы являются типичными металлами, то есть обладают большим радиусом, имеют всего 1 валентный электрон, то есть относятся к s-элементам, и в химических реакциях являются *типичными*

восстановителями. Элементы этой группы называются щелочными металлами.

Атомный номер	Название, символ	Электронная конфигурация	Степени окисления	Свойства
3	Литий Li	[He]2s ¹	0, +1	Химически активные при н.у., легкоплавкие, мягкие
11	Натрий Na	[Ne]3s ¹	0, +1	
19	Калий K	[Ar]4s ¹	0, +1	

Натрий находится с хлором в одном периоде, имеет электронную конфигурацию 1s²2s²2p⁶3s¹ или [Ne]3s¹. то есть различия с атомом натрия заключается только в числе внешних валентных электронов. Имея один неспаренный электрон на внешнем уровне, натрий обладает свойствами восстановителя, то есть легко отдает валентный электрон на образование связи, а хлор, обладая свойствами окислителя, легко присоединяет этот электрон. Поэтому при образовании молекулы хлорида натрия валентный электрон натрия полностью переходит к хлору и образуется соединение с ионным типом связи:



Теперь рассмотрим и сравним свойства элементов побочных подгрупп IB и VIIIB -групп. К IB-группе, или в длиннопериодном варианте XI группы, относятся металлы подгруппы меди: Cu, Ag, Au. Особенностью строения этих элементов является наличие заполненного предвнешнего (n-1)d-подуровня, которое происходит за счёт перескока электрона с ns-подуровня. Причина возможности такого "перескока" электрона объясняется высокой энергетической устойчивостью полностью заполненного d-подуровня и более высокой, по сравнению с 4s, энергией 3d-подуровня (вспомните порядок заполнения подуровней).

Атомный номер	Название, символ	Электронная конфигурация	Степени окисления	Свойства
29	Медь Cu	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹	0, +1, +2	Химически инертные при н.у., тугоплавкие, твердые
47	Серебро Ag	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ¹	0, +1, +3	
79	Золото Au	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹	0, +1, +3	

Строением энергетических уровней объясняется химическая инертность простых веществ, образованных этими элементами, которые называют "благородными металлами". Если медь и серебро при обычных условиях медленно окисляются на воздухе, а также могут вступать во взаимодействие

с соединениями серы, например сероводородом, то золото при нормальных условиях не реагирует с химическими веществами. Исключение составляет "царская водка" - смесь концентрированной соляной и азотной кислот.

Для сравнения осталось рассмотреть строение и свойства элементов VIIIB-подгруппы, или VII группы в длиннопериодном варианте ПС. Эта подгруппа называется подгруппой марганца и включает три элемента: Mn-марганец, Tc - технеций, Re - рений. Рассмотрим особенности строения этих элементов на примере марганца. Электронная конфигурация марганца отображается электронной формулой $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$ или $[Ar]3d^5 4s^2$. Как видно из формулы, у марганца не заполнен предвнешний уровень, на котором находится 5 электронов из 10-ти возможных. Для марганца характерны степени окисления +2, +4 и +7, что связано с более устойчивой конфигурацией d^5 и d^3 .

Простое вещество - марганец, металл серебристо-белого цвета, широко используемый в металлургии. Марганец образует следующие оксиды: MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 , MnO_3 (не выделен в свободном состоянии) и марганцевый ангидрид Mn_2O_7 . Оксиды низших валентностей (II, III) носят основной характер, высших - кислотный. Кислотным оксидам соответствуют кислоты и образованные ими соли:

Манганаты — соли нестойких, несуществующих в свободном состоянии кислородных кислот марганца в степенях окисления V, VI и VII:

- MnO_4^{3-} - гипоманганаты,
- MnO_4^{2-} - манганаты,
- MnO_4^- - перманганаты

Все соли марганца, особенно перманганаты, являются сильными окислителями. Например, перманганат калия в зависимости от pH раствора окисляет различные вещества, восстанавливаясь до соединений марганца разной степени окисления. Необходимо запомнить:

Степени окисления марганца:

В кислой среде — до соединений марганца (II), в нейтральной — до соединений марганца (IV), в сильно щелочной — до соединений марганца (VI).

Виды, характеристики и механизмы образования химической связи

Причины образования химической связи

Известно, что электронные оболочки, содержащие восемь внешних электронов, два из которых находятся на *s*-орбитали, а шесть — на *p*-орбиталях, обладают *повышенной устойчивостью*. Они соответствуют *инертным газам*: неону, аргону, криптону, ксенону, радону (найдите их в периодической таблице). Еще более устойчив атом гелия, содержащий всего два электрона. Атомы всех других элементов стремятся приблизить свою электронную конфигурацию к электронной конфигурации

ближайшего инертного газа. Это возможно сделать двумя путями — отдавая или присоединяя электроны внешнего уровня.

1. Атому натрия, имеющему всего один неспаренный электрон, выгоднее его отдать, тем самым атом получает заряд (становится ионом) и приобретает электронную конфигурацию инертного газа неона.
2. Атому хлора до конфигурации ближайшего инертного газа недостает всего одного электрона, поэтому он стремится приобрести электрон.

Каждый элемент в большей или меньшей степени обладает способностью притягивать электроны, которая численно характеризуется значением **электроотрицательности**. Соответственно, чем больше электроотрицательность элемента, тем сильнее он притягивает электроны и тем сильнее выражены его окислительные свойства.

Стремление атомов приобрести устойчивую электронную оболочку объясняет причину образования молекул.

Определение

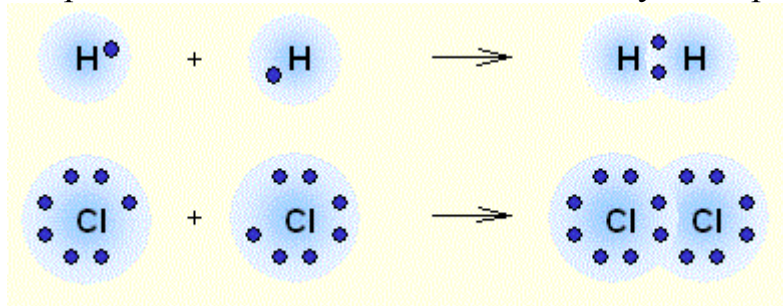
Химическая связь — это взаимодействие атомов, обуславливающее устойчивость химической молекулы или кристалла как целого.

ТИПЫ химической связи

Различают 4 основных типа химической связи:



Рассмотрим взаимодействие двух атомов с одинаковыми значениями электроотрицательности, например двух атомов хлора. Каждый из них имеет по семь валентных электронов. До электронной конфигурации ближайшего инертного газа им не хватает по одному электрону.



Сближение двух атомов до определенного расстояния приводит к образованию общей электронной пары, одновременно принадлежащей обоим атомам. Эта общая пара и представляет собой химическую связь. Аналогично происходит и в случае молекулы водорода. У водорода всего один неспаренный электрон, и до конфигурации ближайшего инертного газа

(гелия) ему не хватает еще одного электрона. Таким образом, два атома водорода при сближении образуют одну общую электронную пару.

Определение

Связь между атомами неметаллов, возникающая при взаимодействии электронов с образованием общих электронных пар, называется **ковалентной**.

В случае если взаимодействующие атомы имеют равные значения электроотрицательности, общая электронная пара в равной степени принадлежит обоим атомам, то есть находится на равном расстоянии от обоих атомов. Такая ковалентная связь называется *неполярной*.

Определение

Ковалентная неполярная связь — химическая связь между атомами неметаллов с равными или близкими значениями электроотрицательности. При этом общая электронная пара одинаково принадлежит обоим атомам, смещения электронной плотности не наблюдается.

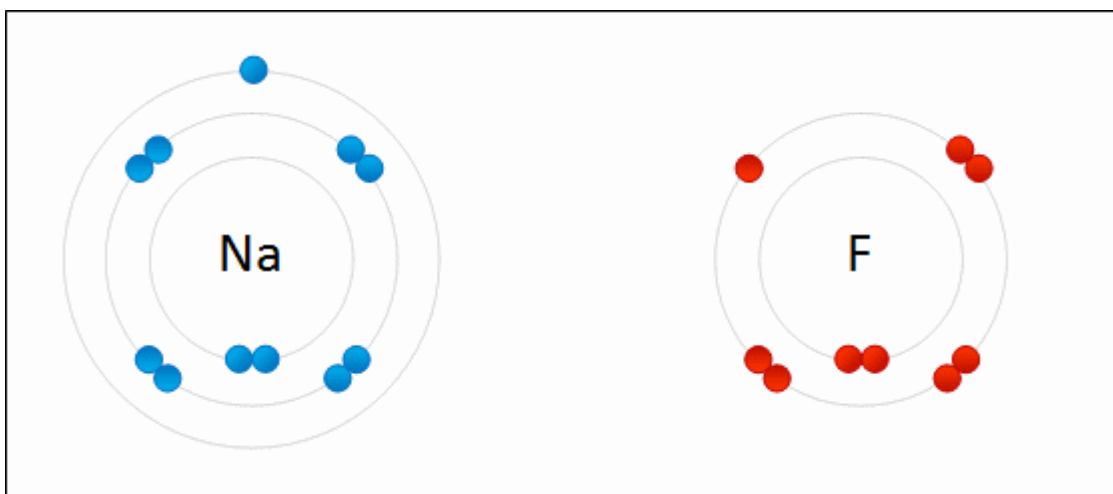
Ковалентная неполярная связь имеет место в простых веществах-неметаллах: O_2, N_2, Cl_2, P_4, O_3 . При взаимодействии атомов, имеющих различные значения электроотрицательности, например водорода и хлора, общая электронная пара оказывается смещенной в сторону атома с большей электроотрицательностью, то есть в сторону хлора. Атом хлора приобретает частичный отрицательный заряд, а атом водорода — частичный положительный. Это пример ковалентной полярной связи.

Определение

Связь, образованная элементами-неметаллами с разной электроотрицательностью, называется **ковалентной полярной**. При этом происходит смещение электронной плотности в сторону более электроотрицательного элемента.

Молекула, в которой разделены центры положительного и отрицательного зарядов, называется **диполем**. Полярная связь имеет место между атомами с различной, но не сильно различающейся электроотрицательностью, например между различными неметаллами. Примерами соединений с полярными ковалентными связями являются соединения неметаллов друг с другом, а также различные ионы, содержащие атомы неметаллов (NO_3^- , CH_3COO^-). Особенно много ковалентных полярных соединений среди органических веществ.

В случае если разница электроотрицательностей элементов будет велика, произойдет не просто смещение электронной плотности, а полная передача электрона от одного атома к другому. Рассмотрим это на примере фторида натрия NaF . Как мы видели ранее, атом натрия стремится отдать один электрон, а атом фтора готов его принять. Это легко осуществляется при их взаимодействии, которое сопровождается переходом электрона.



При этом атом натрия полностью передает свой электрон атому фтору: натрий лишается электрона и становится заряженным положительно, а фтор приобретает электрон и становится заряженным отрицательно.

Определение

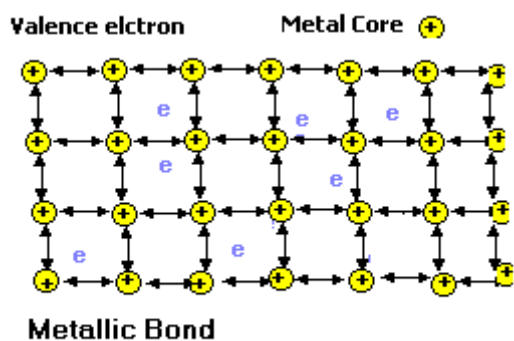
Атомы и группы атомов, несущие на себе заряд, называют **ионами**.

В образовавшейся молекуле — хлориде натрия Na^+F^- — связь осуществляется за счет электростатического притяжения разноименно заряженных ионов. Такую связь называют *ионной*. Она реализуется между типичными металлами и неметаллами, то есть между атомами с сильно различающимися значениями электроотрицательности.

Определение

Ионная связь образована за счет сил электростатического притяжения между разноименно заряженными ионами — катионами и анионами.

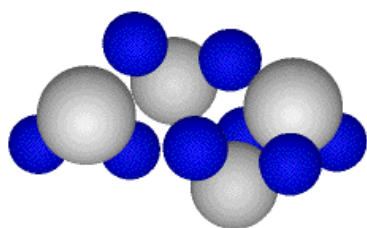
Существует еще один тип связи — **металлическая**, характерная для простых веществ — металлов. Она характеризуется притяжением частично ионизованных атомов металлов и валентных электронов, образующих единое электронное облако («электронный газ»). Валентные электроны в металлах являются делокализованными и принадлежат одновременно всем атомам металла, свободно перемещаясь по всему кристаллу. Таким образом, связь является многоцентровой. В переходных металлах металлическая связь носит частично ковалентный характер, так как дополнена перекрыванием частично заполненных электронами d-орбиталей предвнешнего слоя. Металлы образуют металлические кристаллические решетки. О ней подробно рассказывается в теме «Металлическая связь и ее характеристики».



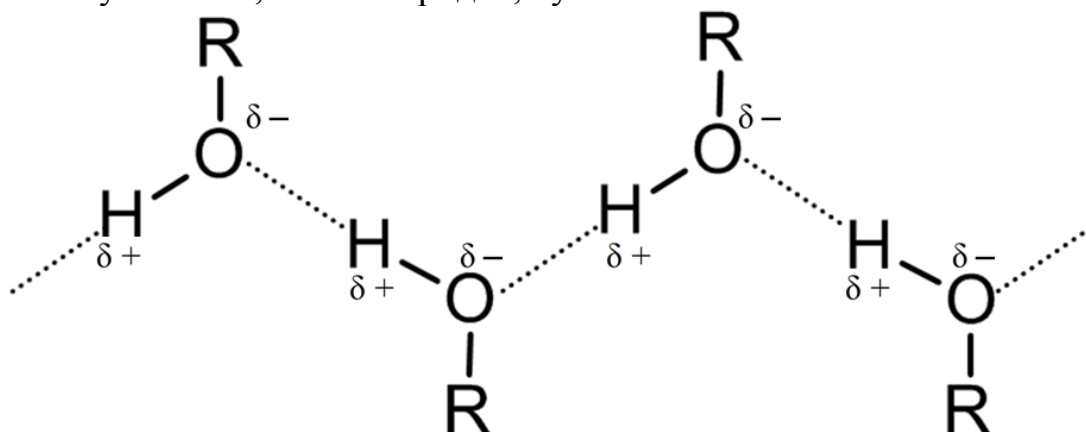
S Paul

межмолекулярные взаимодействия

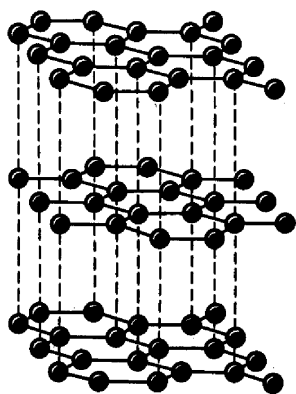
Примером сильного межмолекулярного взаимодействия



является **водородная связь**, образующаяся между атомом водорода одной молекулы и атомом с высокой электроотрицательностью (F, O, N). Примером водородной связи является взаимодействие молекул воды $\text{O}_2\text{O}\dots\text{OH}_2$, молекул аммиака и воды $\text{H}_3\text{N}\dots\text{OH}_2$, метанола и воды $\text{CH}_3\text{OH}\dots\text{OH}_2$, а также различных частей молекул белков, полисахаридов, нуклеиновых кислот.



Другим примером межмолекулярного взаимодействия являются **ван-дер-ваальсовы силы**, которые возникают при поляризации молекул и образовании диполей. Они обуславливают связь между слоями атомов в слоистых кристаллах (таких как структура графита).



Характеристики химической связи

Химическая связь характеризуется *длиной*, *энергией*, *направленностью* и *насыщаемостью* (каждый атом способен образовать ограниченное число связей). Кратность связи равна числу общих электронных пар. Форма молекул определяется типом электронных облаков, участвующих в образовании связи, а также фактом наличия или отсутствия неподеленных электронных пар. Так, например, молекула CO_2 является линейной (нет неподеленных электронных пар), а H_2O и SO_2 – угловыми (есть неподеленные пары). В случае если взаимодействующие атомы имеют сильно различающиеся значения электроотрицательностей, общая электронная пара практически полностью смещается в сторону атомов с наибольшей электроотрицательностью. Ионную связь, таким образом, можно рассматривать как предельный случай полярной ковалентной связи, когда электрон практически полностью перешел от одного атома к другому. В действительности полного смещения не происходит никогда, то есть абсолютно ионных веществ нет. Например, в NaCl реальные заряды на атомах составляют $+0,92$ и $-0,92$, а не $+1$ и -1 .

Ионная связь реализуется в соединениях типичных металлов с неметаллами и кислотными остатками, а именно в оксидах металлов (CaO , Al_2O_3), щелочах (NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$) и солях (NaCl , K_2S , K_2SO_4 , NH_4Cl , CH_3NH_3^+ , Cl^-).

механизмы образования химической связи

1. *Обменный.*

Обменный механизм образования химической связи обусловлен обобществлением неспаренных электронов атомов. Подробно он был рассмотрен выше на примере образования молекулы хлора.

2. *Донорно-акцепторный.*

Донор — элемент, предоставляющий пару электронов (например, азот или бор).

Акцептор — элемент, предоставляющий свободную орбиталь для пары электронов другого атома.

Литература: [1, 2, 3, 4, 5, 6].

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ ЗНАНИЙ

1. Как изменяются в периоде слева направо количество электронов на внешнем уровне?

2. Как изменяются в периоде слева направо количество энергетических уровней?
3. Как изменяются в периоде слева направо радиусы атомов?
4. Почему Аргон называют инертным атомом?
5. Как изменяются металлические и неметаллические свойства элементов в периоде? Что при этом происходит?
6. Как изменяются в группе радиус атомов элементов?
7. Опишите свойства простых веществ: фтора, брома, йода.
8. Современная формулировка Периодического закона Д.И. Менделеева.
9. Сколько неспаренных электронов содержит атом бора в возбужденном состоянии:
10. Какая электронная формула соответствует иону O²⁻?
11. Как определяется число протонов в ядре?
12. Чему равно число электронных уровней атома элемента с номером 30?
13. Выберите наименее электроотрицательный элемент:
14. В ядре атома кислорода (¹⁶O) число нейтронов:
15. Металл, строение внешнего энергетического уровня которого: ...4d¹⁰5s¹:
16. Электронная конфигурация атома рубидия:
17. У какого элемента заполняется предпоследний энергетический уровень электронами?
18. Укажите связь, образованную по донорно-акцепторному механизму :
19. Некоторым элементом образована высшая кислородосодержащая кислота формулой - H₃EO₄. Укажите конфигурацию внешних электронов атома элемента в возбужденном состоянии:
20. В чем равенство 1 л газообразного кислорода и 1 л газообразного водорода при одинаковых температуре и давлении?
21. Электронная формула рения:
22. В ядре атома какого элемента 29 протонов?

Лекция 14. Тема: ПОЛИМЕРЫ.

Цель: закрепить знание строения, состава, свойств, способов получения, классификацию ВМС, умение составлять реакции синтеза ВМС; дать представление о составе, синтезе, свойствах важнейших органических и неорганических ВМС; дать представление о классификации полимеров по свойствам; знать понятия "пластмассы", "эластомеры", "волокна";; ознакомить с некоторыми пластмассами, волокнами, эластомерами и научить определять ВМС; обобщить знания о биополимерах: особенностях их строения, качественного определения, применения.

Количество часов: 1 час.

План

1. Неорганические полимеры.
2. Органические полимеры.

Ключевые понятия и термины: полимеры, органические кислоты, спирты, шампуни, косметика, бытовая химия.

Высокомолекулярные соединения (ВМС)

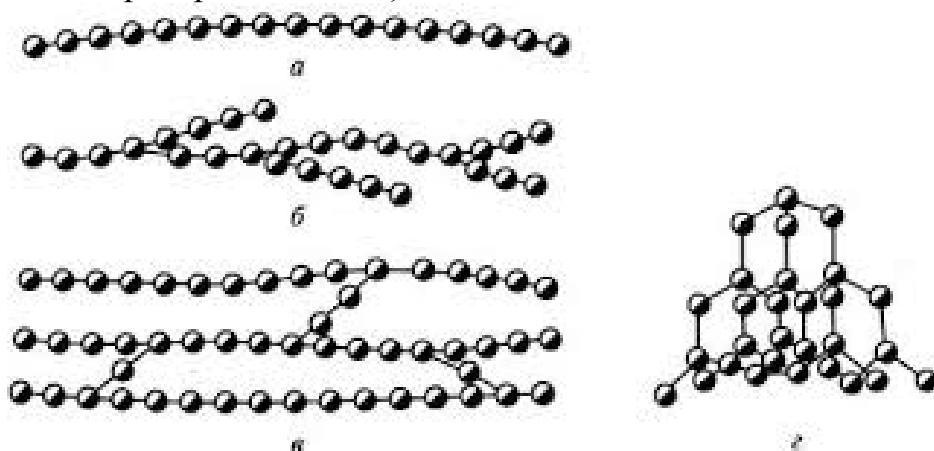
Особую, очень важную, группу органических веществ составляют **высокомолекулярные соединения (ВМС)** или полимеры. Масса их молекул может достигать нескольких десятков тысяч и даже миллионов а.е.м.

Определение

Высокомолекулярные соединения (полимеры) - это вещества с очень большой молекулярной массой, молекулы которых содержат повторяющиеся группировки атомов мономеров.

Для описания структуры ВМС используются следующие основные понятия:

- **макромолекула** - молекула полимера;
- **мономер** - низкомолекулярное соединение, из которого получается полимер в результате реакции полимеризации или поликонденсации;
- **структурное звено макромолекулы** - группа атомов, многократно повторяющаяся в цепи макромолекулы;
- **молекулярная масса звена** - Мзв;
- **степень полимеризации макромолекулы (n)** - число, показывающее сколько структурных звеньев входит в состав макромолекулы;
- **молекулярная масса макромолекулы M** - связана со степенью полимеризации **n** соотношением: $M = M(\text{зв}) \cdot n$ $M = M(\text{зв}) \cdot n$
- **молекулярная масса полимера** - складывается из масс макромолекул, входящих в состав полимера, характеризуется усредненной массой $M_{\text{ср}}(\text{полимер}) = M(\text{зв}) \cdot n$ $M_{\text{ср}}(\text{полимер}) = M(\text{зв}) \cdot n$
- **геометрическая форма макромолекулы** - пространственная структура макромолекулы (линейная, разветвленная, лестничная и пространственная)



Полимерные макромолекулы представляют собой длинные цепочки, состоящие из большого количества отдельных звеньев. При этом поперечное сечение цепи составляет несколько нанометров, а длина – до

нескольких тысяч нанометров, поэтому макромолекулам полимера свойственна **большая гибкость или пластичность**. Это одна из отличительных особенностей полимеров.

Запомнить! Полимеры характеризуются прочными химическими связями вдоль цепи в макромолекулах и относительно слабыми – между ними, за исключением пространственно сшитых полимеров.

Классификация полимеров

по происхождению	природные
	синтетические
	искусственные
по составу основной цепи	органические
	неорганические
	элементорганические
по форме макромолекул	линейные
	разветвленные
	пространственные
по способу получения	полимеризационные
	поликонденсационные
по отношению к нагреванию	термопластичные
	термореактивные
по стереорегулярности	стереорегулярные
	нестереорегулярные

1. По способам получения (происхождению):

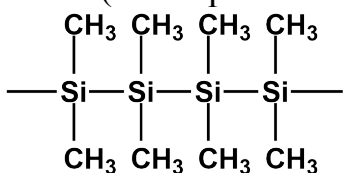
Природные	ВМС растительного и животного происхождения	Целлюлоза, крахмал, нуклеиновые кислоты, натуральный каучук и т.д.
Химические	Искусственные ВМС (получают путем переработки природных)	Эфиры целлюлозы (вискоза, целлулоид, ацетатное волокно)

	ВМС)	и др.
	Синтетические ВМС (получают путем синтеза из низкомолекулярных веществ)	Полиэтилен, полистирол, синтетические каучуки, лавсан, капрон, нитрон и др.

2. по составу основной цепи

По составу основной цепи полимеры делят на органические, неорганические, элементоорганические.

- к **органическим полимерам** относится большинство веществ, макромолекулы которых в главной цепи, помимо атомов углерода, могут содержать такие элементы, как кислород, азот, серу и т.д.
- молекулы **неорганических полимеров** построены из атомов (кремния, алюминия, германия, серы) или молекул (оксид кремния) и не содержат органические боковые радикалы. Неорганические ВМС не имеют длинных цепей и для них характерны жесткие кристаллические структуры, поэтому они не обладают эластичностью
- у **элементоорганических полимеров** главная молекулярная цепь имеет неорганическую природу, а боковые ответвления - органическую (полиоргансиланы):



Полиметилсилан

Также если основная цепь состоит из одинаковых атомов, то такие полимеры являются **гомоцепными** (-Si-Si-Si-Si-), если разные атомы, то полимеры - **гетероцепные** (-C-O-C-O-C-).

3. По форме макромолекул

По форме макромолекулы полимеры делятся на **линейные, разветвленные и пространственные.**

линейные	разветвленные	пространственные
полиэтилен (низкого давления)	полиэтилен (высокого давления)	ФФ полимеры
полипропилен	крахмал	резина
синтетические волокна	синтетические каучуки	

4. По способу получения

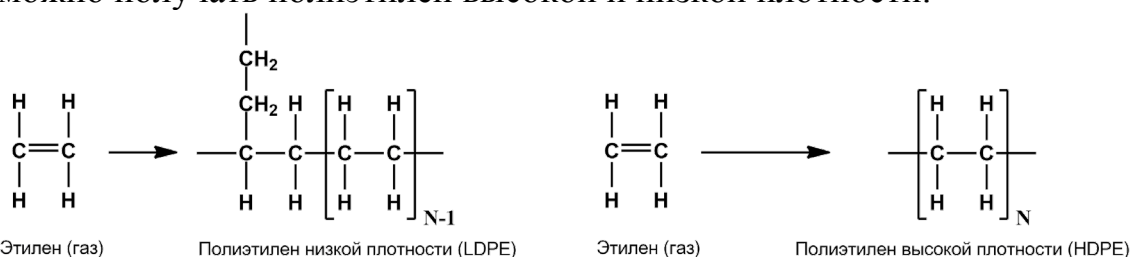
По способу получения полимеры можно подразделить на два класса - **полимеризационные и поликонденсационные.** Два основных способа

получения полимеров — реакции полимеризации и реакции поликонденсации.

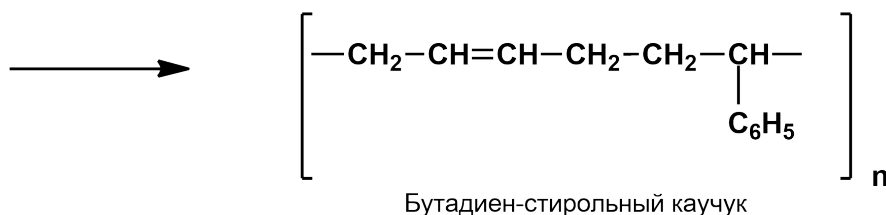
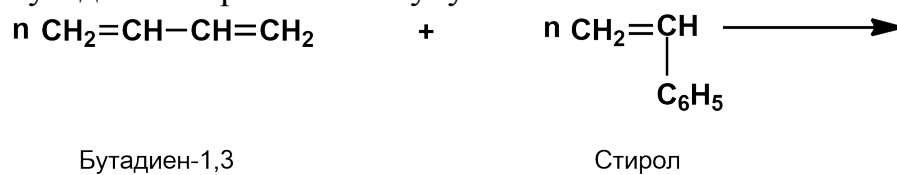
Определение

Реакция полимеризации — это химический процесс соединения (сшивание) множества исходных молекул низкомолекулярного вещества (мономера) в крупные молекулы (макромолекулы) полимера.

В реакцию полимеризации, могут вступать соединения, содержащие кратные связи, то есть непредельные соединения. Это могут быть молекулы одного мономера или разных мономеров. В первом случае происходит реакция *гомополимеризации* — соединение молекул одного мономера, во втором — реакция *сополимеризации* — соединение молекул двух и более исходных веществ. К реакциям гомополимеризации относятся реакции получения полиэтилена, полипропилена, поливинилхлорида и т. д., например можно получать полиэтилен высокой и низкой плотности:



К реакциям сополимеризации относится, например, реакция получения бутадиен-стирольного каучука.

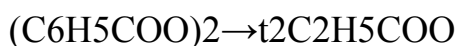


Чтобы началась цепная реакция полимеризации, необходимо "сделать" незначительную часть молекул мономера активными, то есть превратить их в *свободные радикалы* или в *ионы*.

В первом случае полимеризация пойдет по *радикальному механизму* (радикальная полимеризация), а во втором - по *ионному механизму* (катионная полимеризация или анионная полимеризация).

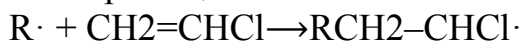
При *радикальной полимеризации* процесс инициируют свободные радикалы. Например, полимеризация винилхлорида протекает по следующим стадиям:

- зарождение цепи, т.е. образование активных центров или свободных радикалов (инициатор — пероксид бензоила разлагается на два радикала):



где C_6H_5COO - свободный радикал

- рост цепи:



- обрыв цепи, разветвление цепи или рекомбинация.

При **ионной полимеризации** также идёт стадия образования активных центров, роста и обрыва цепи, но роль активных центров играют катионы K^+ и анионы A^- . Поэтому различают катионную и анионную полимеризацию.

Инициаторы катионной полимеризации – электроноакцепторные соединения, например, протонные кислоты H_2SO_4 , HCl , неорганические апротонные кислоты (кислоты Льюиса) $SnCl_4$, $TiCl_4$, $AlCl_3$, металлорганические соединения $Al(C_2H_5)_3$ и другие.

Инициаторы анионной полимеризации – электронодонорные соединения, например, щелочные и щелочноземельные металлы, алкоголяты щелочных металлов и другие. Часто одновременно используют несколько инициаторов.

По ионному механизму протекают полимеризация полиизобутилена $[-CH_2-C(CH_3)_2-]_n$, полиамидов, синтетического каучука, бутадиена и др.

Определение

Реакция поликонденсации — это химический процесс соединения исходных молекул мономера в макромолекулы полимера, идущий с образованием побочного низкомолекулярного продукта (чаще всего воды).

Поскольку поликонденсация - это процесс, при котором взаимодействие молекул мономера (или мономеров) обычно сопровождается выделением побочных низкомолекулярных соединений - воды, спирта, аммиака, галогенводородов, соответствующих солей и др., то она может быть отнесена к реакциям замещения. Некоторые реакции поликонденсации, например полиэтерификации, катализируются кислотами и щелочами, другие проводятся в отсутствии катализатора.

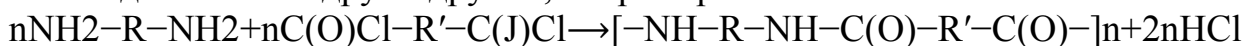
В реакции поликонденсации вступают молекулы мономеров с различными функциональными группами.

МОНОМЕРЫ, УЧАСТВУЮЩИЕ В РЕАКЦИЯХ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Запомнить! В качестве мономеров в реакциях поликонденсации используют соединения, содержащие в молекуле *не менее двух функциональных групп*.

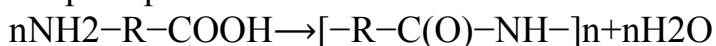
Исходные мономеры можно разделить на три основных типа:

1. Мономеры, содержащие в молекулах **одинаковые функциональные группы, не способные реагировать между собой** в определенных условиях. К таким мономерам относятся, например, диамины или дихлорангидриды дикарбоновых кислот. В этом случае полимер может образоваться только в результате поликонденсации разных мономеров, способных взаимодействовать друг с другом, например:

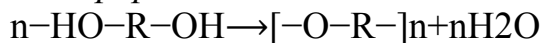


2. Мономеры, содержащие **различные функциональные группы, способные реагировать друг с другом** (например,

гидроксикислоты или аминокислоты), приводя к образованию полимера, например:



3. **Мономеры, содержащие одинаковые функциональные группы, способные реагировать между собой** в данных условиях, например гликоли, поликонденсация которых приводит к образованию *простых полиэфиров*:



Полиэфиры (полиэстеры) — высокомолекулярные соединения, получаемые поликонденсацией многоосновных кислот или их ангидридов с многоатомными спиртами.

Известны природные полиэфиры (янтарь, древесная смола и др.) и искусственные полиэфиры. Практическое применение получили полиэтилентерефталат, полиэфиракрилаты и др.

КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Реакции поликонденсации классифицируют по следующим признакам:

1. По **типу (и числу) участвующих в реакции мономеров** различают:

- **гомополиконденсацию**, в которой участвуют один или два мономера (например, получение аминокaproновой кислоты, фенолформальдегидной смолы и др.)
- **сополиконденсацию** (участвует более двух типов мономеров)

2. По **количеству функциональных групп в мономерах**, участвующих в реакции.

Определение

Поликонденсация *бифункциональных мономеров*, то есть мономеров, имеющих две функциональные группы, называется **линейной**;

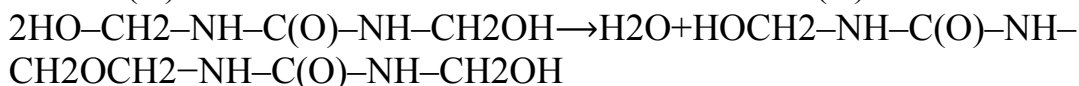
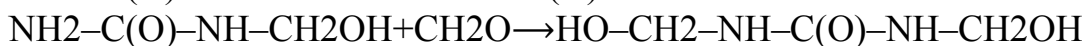
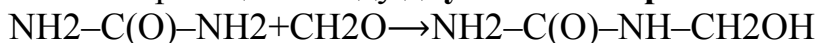
поликонденсация, в которой участвует хотя бы один мономер, имеющий более двух функциональных групп - **трехмерной** (образуются соответственно линейные и сетчатые полимеры).

Примером *линейной бифункциональной поликонденсации* является реакция

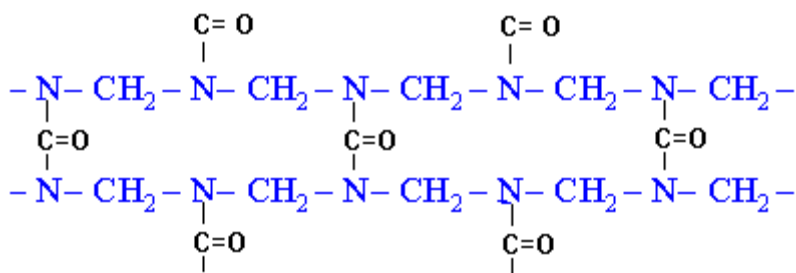


Конечный продукт синтеза - аминокaproновая кислота.

Примером *трехмерной полифункциональной поликонденсации*, то есть поликонденсации соединений с тремя и более функциональными группами, является реакция между **двумя мономерами** - мочевиной и формальдегидом:



На втором этапе при нагревании в кислой среде происходит дальнейшая конденсация олигомера с выделением формальдегида и образуется сетчатая структура:

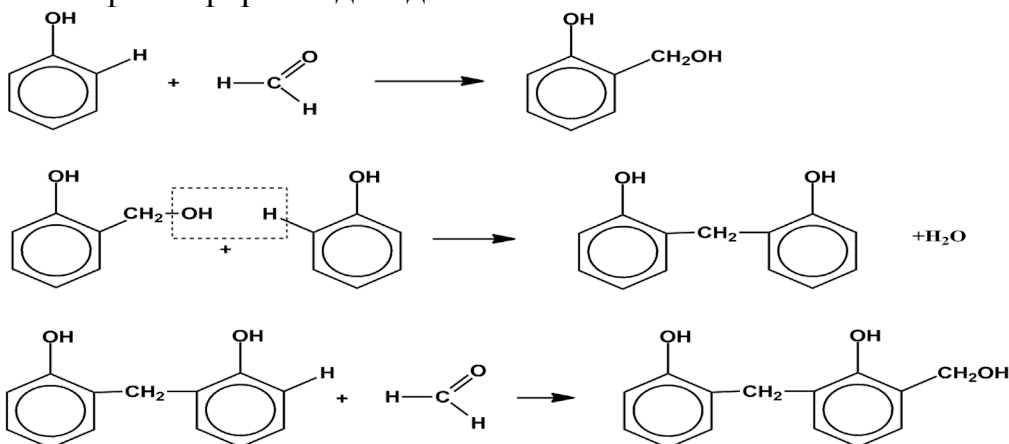


Этот продукт называется мочевиноформальдегидной смолой. Эта реакция является необратимой, поэтому образующийся полимер невозможно вернуть в исходное состояние. Такие полимеры являются *терморективными*.

3. Важная разновидность поликонденсации - **полициклоконденсация**, при которой продукт линейной поликонденсации подвергается внутримолекулярной циклизации.

Как и в случае полимеризации, процессы поликонденсации разделяют на:

- реакции *гомополиконденсации*, если полимер образуется из молекул одного мономера. Например, из молекул моносахаридов (глюкозы) в клетках растений образуются полисахариды, а в промышленности получают синтетическое волокно — энант
- реакция *сополиконденсации* — если полимер образуется из молекул двух и более исходных веществ. Например, к ним относятся синтезы белковых молекул из разных аминокислот или реакция получения фенолформальдегидных смол:



Поликонденсация - цепной (ступенчатый) процесс, при котором мономеры, взаимодействуя друг с другом, исчерпываются на сравнительно ранней стадии реакции, а высокомолекулярный полимер образуется обычно в результате реакций ранее образовавшихся олигомеров и полимерных цепей при глубине превращения функциональных групп, близкой к 100%. При поликонденсации часто возможны обратная и различные обменные реакции.

Реакции поликонденсации лежат в основе промышленного получения полиамидов, синтетических смол, кремнийорганических полимеров, биосинтеза белков, нуклеиновых кислот и целлюлозы.

5. По отношению к нагреванию

По отношению к нагреванию все полимеры делятся на **термопластичные** и **терморективные**:

термопластичные	термоактивные
полиэтилен	фенолформальдегидные смолы
полипропилен	полиэфирные смолы
поливинилхлорид	карбамидные смолы
капрон	

- **термопластичные полимеры** при нагреве размягчаются, а при охлаждении - затвердевают. При повторном нагревании и охлаждении вновь происходит размягчение и затвердевание. Поэтому термопластичные полимеры можно перерабатывать в изделия неоднократно. Термопластичные полимеры имеют макромолекулы линейной или разветвленной структуры.
- **термореактивные полимеры** первоначально имеют линейную структуру и при нагревании размягчаются. При высокой температуре происходит соединение макромолекул со специальными отвердителями (сшивающими агентами) в сетчатую пространственную структуру. За счет этого полимер затвердевает и при повторном нагревании остается твердым. Поэтому термореактивные полимеры не могут быть подвергнуты повторной переработке.

6. ПО Стереорегулярности

На свойства полимеров большое влияние оказывает регулярность, которая проявляется в строгой последовательности соединения исходных молекул мономеров в макромолекуле полимера.

Определение

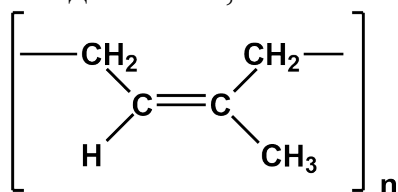
Стереорегулярные полимеры - полимеры, макромолекулы которых построены из звеньев одинаковой пространственной конфигурации или же из звеньев различной конфигурации, но обязательно чередующихся в цепи в определенном порядке.

Нестереорегулярные полимеры - полимеры с произвольным чередованием звеньев различной пространственной конфигурации.

Стереорегулярность особенно важна при использовании полимерных материалов в условиях многократных деформаций, так как обеспечивает эластичность, которая играет основную роль в обеспечении прочности и износостойчивости изделий. Таким требованиям, например, должны отвечать искусственные каучуки, из которых изготавливают автомобильные шины. Как известно, натуральный каучук имеет стереорегулярное строение. В условиях химического синтеза добиться стереорегулярного строения долгое время не удавалось, и это отражалось на свойствах полимера. Но проблему удалось решить, когда были найдены катализаторы,

обеспечивающие регулярную укладку мономерных звеньев в растущую полимерную цепь.

Группы —CH₂— в макромолекулах дивинилового каучука должны быть расположены не беспорядочно, а по одну и ту же сторону двойной связи в каждом звене, то есть находиться в цис-положении:



Такое расположение групп —CH₂— в макромолекуле способствует естественному скручиванию ее в спираль, что и обуславливает высокую эластичность. По стойкости к истиранию дивиниловый каучук даже превосходит натуральный.

7. По свойствам и применению

По свойствам и применению полимеры можно разделить на три типа:

- а) Пластмассы
- б) Эластомеры
- в) Волокна

Химические свойства полимеров

ВМС могут вступать в разнообразные химические реакции, которые подразделяются на следующие типы:

- реакции деструкции;
- полимераналогичные реакции;
- реакции усложнения полимеров.

Реакции деструкции.

Определение

Реакция деструкции - расщепление связей между мономерными звеньями в полимерах под действием различных реагентов.

Полимеры подвергаются деструкции в процессе эксплуатации под действием различных факторов - солнечного света, атмосферного кислорода, влаги и т.п. Возможность деструкции определяется природой связи в полимерах.

Иногда реакции деструкции проводят целенаправленно, например, в целях синтеза новых полимеров с меньшей степенью полимеризации.

Окислительное расщепление натурального каучука озоном выявило наличие повторяющегося структурного фрагмента в этом полимере, и тем самым было установлено строение макромолекулы каучука:

Полимераналогичные реакции

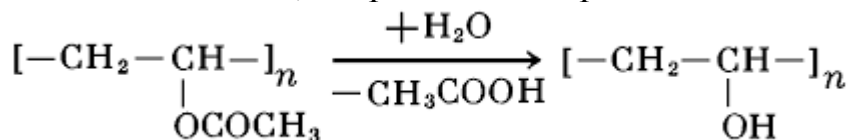
Определение

Полимераналогичные реакции- реакции с участием звеньев полимерной цепи без изменения основной цепи и степени полимеризации.

При таких реакциях изменяется структура мономерного звена. В данном случае реакционная способность обусловлена наличием и характером имеющихся в полимерной цепи функциональных групп.

Полимераналогичные реакции позволяют создавать новые ВМС на базе модификации исходных полимеров.

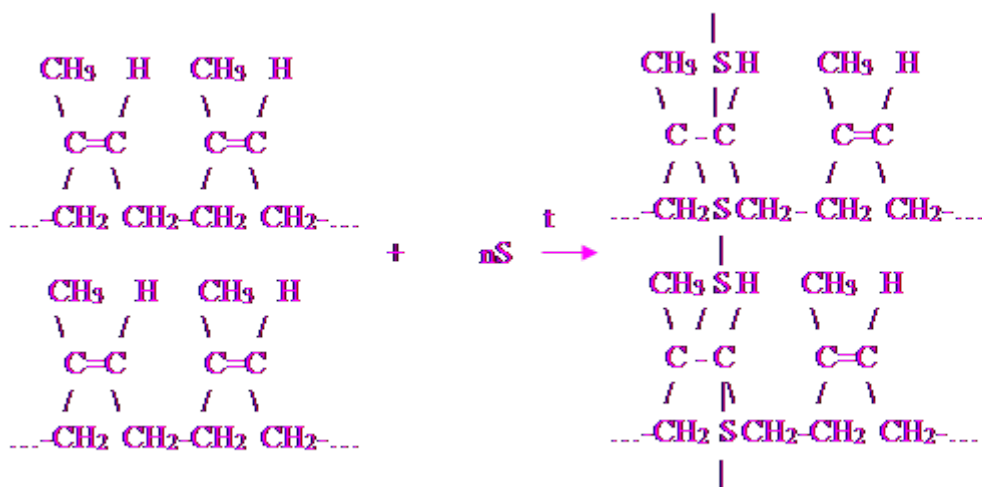
Например, поливиниловый спирт нельзя получить непосредственно полимеризацией винилового спирта вследствие его неустойчивости и изомеризации. Однако этот полимер можно получить из другого полимера - поливинилацетата, посредством гидролиза:



Реакции усложнения полимеров

К данному типу реакций относятся реакции, в результате которых происходит удлинение цепи макромолекул или сшивка полимерных цепей. Для удлинения цепи используют реакции образования блоков посредством блокосополимеризации. Реакции сшивания используются для образования мостиковых связей между линейными полимерными цепями, что приводит к созданию трехмерных сетчатых структур полимеров.

Одним из примеров сшивания является процесс вулканизации каучуков, при котором для сшивки цепей полиизопрена в сырой каучук включается сера (3-8%). В процессе вулканизации образуются связи углерод-сера, причем сера может реагировать с двойными связями и реакционноспособными аллильными фрагментами полимерных цепей.



ОСОБЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Чем же отличаются полимеры от низкомолекулярных соединений и веществ немолекулярного строения? Наибольшие отличия проявляются в механических свойствах, в поведении растворов и в некоторых химических свойствах.

Особые механические свойства:

- эластичность - способность к высоким обратимым деформациям при относительно небольшой нагрузке (каучуки);
- малая хрупкость стеклообразных и кристаллических полимеров (пластмассы, органическое стекло);

- способность макромолекул к ориентации под действием направленного механического поля (используется при изготовлении волокон и пленок).

Особенности растворов полимеров:

- высокая вязкость раствора при малой концентрации полимера;
- растворение полимера происходит через стадию набухания.

Особые химические свойства:

- способность резко изменять свои физико-механические свойства под действием малых количеств реагента (вулканизация каучука, дубление кож и т.п.).

Особые свойства полимеров объясняются не только большой молекулярной массой, но и тем, что макромолекулы имеют цепное строение и обладают уникальным для неживой природы свойством - гибкостью.

СТАРЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ

Практически все полимеры склонны к старению. При старении полимеры размягчаются или, наоборот, повышается их твердость и хрупкость и теряется эластичность. Для замедления процесса старения в полимеры добавляются стабилизаторы – различные органические вещества, ослабляющие действия факторов, способствующих старению. Наиболее широкое применение в различных отраслях промышленности нашли термопластичные полимеры – полиофелины, полиамиды, поливинилхлорид, фторопласты, полиуретаны, а также термореактивные– фенолоформальдегидные, эпоксидные, полиэфирные и полиамидные смолы.

натуральные и химические волокна

Определение

Текстильными волокнами называют гибкие прочные тела с малыми поперечными размерами, ограниченной длины, пригодные для изготовления текстильных изделий.

Текстильные волокна подразделяют на два класса: натуральные и химические. По происхождению волокнообразующего вещества натуральные волокна подразделяют на три подкласса: растительного, животного и минерального происхождения, химические волокна — на два подкласса: искусственные и синтетические. Иногда к химическим волокнам относят минеральные волокна, получаемые из неорганических соединений (стеклянные, металлические, базальтовые, кварцевые).



Волокна являются исходным материалом для изготовления текстильных товаров и могут применяться как в естественном, так и в смешанном виде. Свойства волокон влияют на технологический процесс переработки их в пряжу. Поэтому важно знать основные свойства волокон и их характеристики: толщину, длину, извитость. От толщины волокон и пряжи зависит толщина получаемых из них изделий, которая влияет на их потребительские свойства.

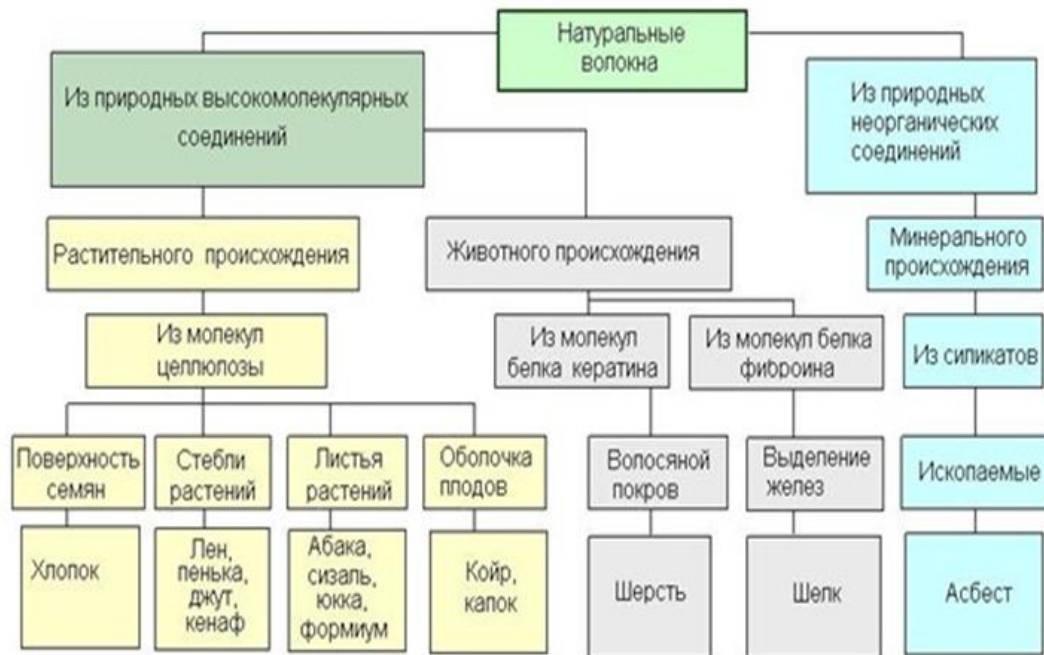
Пряжа из тонких синтетических волокон более склонна к пиллингу — образованию закатанных волокон на поверхности материала. Чем длиннее волокна, тем пряжа из них ровнее по толщине и прочнее.

НАТУРАЛЬНЫЕ ВОЛОКНА

Определение

Натуральные волокна — это волокна, которые существуют в природе в готовом виде, они образуются без непосредственного участия человека. В эту группу входят волокна растительного, животного и минерального происхождения.

Классификация натуральных волокон



Натуральные волокна животного происхождения

Шелк - состоит из волокна животного (белкового) происхождения. Шелковые нити получают из коконов гусениц тутового шелкопряда. К шелковой группе относятся такие ткани, как - вуаль, шифон, крепдешин, атлас и др. Традиционно, шелк считается одним из самых дорогих разновидностей ткани. Изделия из шелковой ткани очень легкие, прочные, красивые. Имеют приятный блеск, хорошо регулируют температуру тела. К недостаткам шелка можно отнести то, что ткань сильно мнется и чувствительна к действию ультрафиолетовых лучей. Часто к натуральному шелковому волокну добавляют другого рода волокна для получения новых интересных фактур и различных эффектных переплетений. При горении шелка ощущается запах "паленой курицы", образующийся наплыв легко растирается между пальцами.



Шерсть - натуральные волокна животного (белкового) происхождения. В качестве сырья используется волосяной покров животных - овечья шерсть, верблюжья шерсть, шерсть ламы, кролика и др. В группу шерстяных тканей входят: саржа, сукно, твид и пр. Шерсть различных животных отличается по

качеству, свойствам и области применения. Единственная общая характеристика всех типов шерсти - это исключительное качество удерживать тепло. Значительную массу шерсти (94-96%) для предприятий текстильной промышленности поставляет овцеводство. Натуральные шерстяные ткани мягкие, эластичные, лёгкие, воздухопроницаемые. Толщина тканей может быть разной, существуют как толстые, так тонкие шерстяные материи. Ткани из шерсти практически не сминаются. При горении шерсти также как и в случае шерсти чувствуется запах "паленой курицы", а образующийся наплыв легко растирается между пальцами.



Натуральные волокна растительного происхождения

Основным веществом, составляющим волокна растительного происхождения, является целлюлоза. Это твердое трудно растворимое вещество, состоит из звеньев С₆H₁₀O₅. Помимо целлюлозы в растительных волокнах присутствуют воски, жиры, белковые, красящие вещества и др.

Хлопок - это натуральное волокно растительного происхождения. Производят хлопок из волокон семян растений хлопчатника. На основе хлопка производятся: сатин, батист, ситец, деним, фланель и многие другие виды хлопчатобумажных тканей. Достоинствами хлопчатобумажной ткани являются: прочность, высокая износостойкость, устойчивость к действию щелочей и эластичность. Ткань теплая, мягкая и приятная на ощупь, хорошо впитывает влагу, не электризуется. К недостатком ткани относят высокую сминаемость из-за малой доли упругой деформации. Иногда к тканям хлопчатобумажной группы, например сатину, добавляют вискозу, и тогда на их матовой поверхности появляется изумительный блеск либо узор.

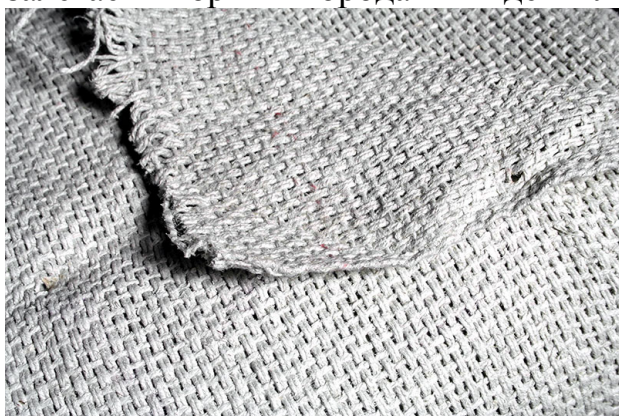


Лен - это натуральное и экологически чистое волокно растительного происхождения. Сырьем для производства льна служит стебель травянистого растения с одноименным названием. Льняные ткани гигиеничные, прочные, мягкие на ощупь, с хорошими влаго- и воздухопроницаемыми свойствами. Однако, ткани из льна из-за незначительной растяжимости и слабой упругости волокна чрезвычайно сильно мнутся и плохо гладятся, а также изрядно садятся при стирки. Чаще всего изделия из льняной ткани выпускаются естественного цвета (от серого до бежевого). Имеют приятный блеск.



НАТУРАЛЬНОЕ ВОЛОКНО МИНЕРАЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Асбест (греч. неразрушимый) — собирательное название группы тонковолокнистых минералов из класса силикатов. В природе это агрегаты с пространственной структурой в виде тончайших гибких волокон. Применяется в самых различных областях, например в строительстве, автомобильной промышленности и ракетостроении. По химическому составу асбест представляет собой водные силикаты магния, железа, кальция и залегает в горных породах в виде жил и прожилок. Асбест не горит.



ХИМИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Химические волокна (искусственные и синтетические) получают путем сложной химической переработки природных и синтетических веществ. Производство химических волокон растет быстрыми темпами. Это объясняется, прежде всего высокой экономической эффективностью производства, огромными ресурсами сырья, высокими эксплуатационными свойствами этих волокон, возможностью получения волокон с заданными свойствами.

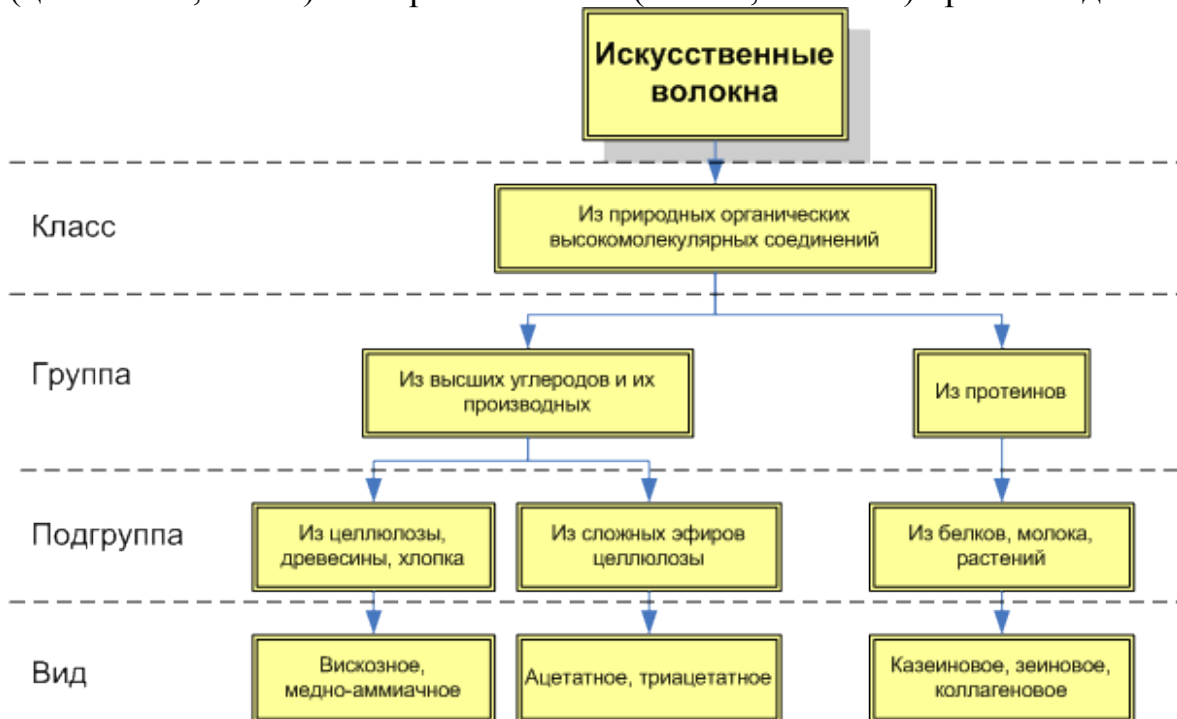
Искусственное волокно — химическое волокно, изготовленное из *природных* высокомолекулярных веществ.

Синтетическое волокно — химическое волокно, изготовленное из *синтетических* высокомолекулярных веществ.

ИСКУССТВЕННЫЕ ВОЛОКНА

Определение

Искусственные волокна получают из природных веществ органического (целлюлоза, белки) и неорганического (стекло, металлы) происхождения.



Мысль о получении искусственных волокон впервые была высказана в XVII в., но промышленное производство их было осуществлено лишь в конце XIX в. Первым видом искусственных волокон целлюлозного происхождения был нитратный шелк, полученный в 1890 г. Несколько позже был найден способ промышленного производства медно-аммиачного волокна, а в 1898 г. получено самое распространенное в настоящее время искусственное волокно - вискозное. К концу первой мировой войны был разработан метод производства ацетатного волокна.

Вискозное волокно

По химическому составу вискозные волокна представляют собой *гидратцеллюлозу*, отличающуюся от природной целлюлозы меньшей длиной молекулярной цепи ($n = 300 - 400$) и меньшей степенью ориентации макромолекул в волокне, что и объясняет различие их свойств.



Сырьем для производства вискозного волокна является древесная целлюлоза в виде листов, полученная варкой древесной еловой щепы в растворе бисульфита кальция. Процесс производства вискозного волокна состоит из следующих этапов: подготовка целлюлозы, получение прядильного раствора, формование волокна, отделка вискозного волокна.

Вискозные волокна характеризуются хорошими показателями гигроскопичности, светостойкости, теплостойкости, разрывной нагрузки. Недостатками вискозного волокна являются малая доля упругого удлинения, отчего изделия из этого волокна плохо противостоят смятию; большая потеря прочности при увлажнении волокна, объясняющаяся прониканием молекул воды в межмолекулярные пространства волокон, что приводит к ослаблению поперечных связей молекул, в значительной степени определяющих прочность волокон; недостаточная стойкость к истиранию. Горят вискозные волокна, как хлопок.

Ацетатное волокно

По химическому составу ацетатные волокна представляют собой *уксуснокислый эфир целлюлозы*. Они отличаются от вискозных тем, что имеют меньшие гигроскопичность, теплостойкость, разрывную нагрузку и стойкость к истиранию, меньше набухают в воде и меньше теряют прочность в мокром состоянии. Вследствие большей упругости ацетатных волокон изделия из них лучше сохраняют форму и более износостойки, чем из вискозных волокон. Сырьем для производства ацетатного волокна служит хлопковая или высококачественная древесная целлюлоза.



Ацетатное волокно окрашивают специальными дисперсными красителями, которыми не могут окраситься вискозные волокна. Это позволяет на изделиях из смеси ацетатных и вискозных волокон получать разнообразные колористические эффекты. Ацетатное волокно окрашивается более глубоко и равномерно, чем вискозное, кроме того, ему можно придать повышенную белизну. Ацетатное волокно в отличие от вискозного характеризуется более высокими теплоизоляционными свойствами, светостойкостью и стойкостью к действию микроорганизмов, пропускает ультрафиолетовые лучи.

Ацетатное волокно горит желтым пламенем, распространяя специфический кисловатый запах и образуя наплыв темного цвета, который после охлаждения легко раздавливается пальцами. Если пламя погасить, то волокно медленно тлеет с выделением струйки дыма.

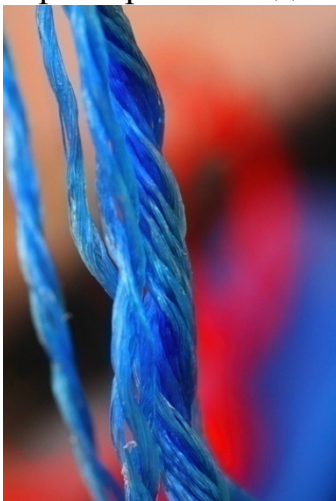
СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Определение

Синтетические волокна получают из природных, низкомолекулярных веществ (мономеров), которые путем химического синтеза превращаются в высокомолекулярные (полимеры).

Полиамидные (капроновые) волокна получают из полимера капролактама — низкомолекулярного кристаллического вещества, которое вырабатывают из каменного угля или нефти. В других странах капроновые волокна называются иначе: в США, Англии — нейлон, в Германии — дедерон.

Нейлон называют полиамидным волокном, поскольку он содержит характерные амидные группы в своих основных цепочках:



Протеины (белки), такие как шелк, на смену которым пришел нейлон, также являются полиамидами. Эти амидные группы очень полярны и могут образовывать друг с другом водородные связи. Благодаря этому, а также потому, что основные цепи молекул нейлона так регулярны и симметричны, нейлоны часто обладают кристаллической структурой, поэтому они образуют очень качественные волокна.

Нейлоны относятся к числу наиболее распространенных полимеров, используемых в качестве волокон. Нейлон используется при производстве рабочей одежды, но чаще используется в виде термопластика.

Полиэфирные волокна (лавсан) выпускают под различными названиями: в Англии, Канаде — терилен, в США — дакрон, в Японии — полиэстер. Наличие ценных потребительских свойств полиэфирных волокон обусловило их широкое применение в текстильном, трикотажном производстве, в производстве искусственного меха.



Полиакрилонитрильные волокна (акрил, нитрон): в США — орлон, в Англии — куртель, в Японии — кашмилон. Нитроновое волокно по своим свойствам и внешнему виду напоминает шерсть. Волокна в чистом виде и в смеси с шерстью используют для выработки платьево-костюмных тканей, искусственного меха, различных трикотажных изделий, гардинно-тюлевых изделий.



Поливинилхлоридное (ПВХ) (хлориновое) волокно вырабатывают из раствора поливинилхлоридной смолы в диметилформамиде из хлорированного поливинилхлорида. Эти волокна значительно отличаются от других синтетических волокон: в результате малой теплопроводности обладают высокой теплоизоляционной способностью, не горят, не гниют, очень стойки к химическим воздействиям.

Полиуретановые волокна. Обработкой полиуретановой смолы получают волокно спандекс или лайкра, вырабатываемое в виде мононити. Отличается высокой эластичностью, растяжимость его до 800 %. Применяется вместо резиновой жилки в производстве предметов женского туалета, высокорастяжимого трикотажа.



Литература: [[1](#), [2](#), [3](#), [4](#), [5](#), [6](#)].

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ ЗНАНИЙ

1. Какой процесс называется полимеризацией?
2. Какие признаки должны иметь вещества, которые вступают в реакцию полимеризации?
3. Назовите общие физические свойства полимеров.
4. Что общего и чем отличаются молекула мономера и структурное звено образованного им полимера?
5. Какой процесс называют поликонденсацией?
6. Какие признаки должны иметь вещества, которые вступают в реакцию поликонденсации?
7. Назовите свойства и отрасли применения полиэтилена.
8. Какие свойства характерны для изделий из поливинилхлорида? Где применяют такие изделия?
9. Какие свойства характерны для феноло-формальдегидных смол? Как можно получить бутадиев из этилена и воды?
10. Назовите физические свойства природного каучука.
11. Чем объясняется высокая пластичность природного каучука?
12. На какие группы делятся волокна по происхождению?
13. Приведите примеры известных вам волокон.

Лекция 15. Тема: ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ.

Цель: обобщить представления о химической реакции как о процессе превращения одного или нескольких веществ в вещество, отличающееся от них по химическому строению и свойствам; ввести признаки классификации химических реакций и научить применять их в характеристике химических реакций неорганической и органической химии, показать относительный характер различных типов химических реакций и взаимосвязь различных классификаций химических процессов; систематизировать знания и классификации химических реакций в свете

электронной теории; научить объяснять основные понятия ОВР; дать классификацию ОВР; дать представление о методе электронного баланса в составлении ОВР; совершенствовать умение отражать сущность ОВР методом электронного баланса, закрепляя понятия процессов окисления, восстановления; закрепить понятия "окислитель", "восстановитель"; совершенствовать умения и навыки в составлении ОВР методом электронного баланса, дать представление о составлении ОВР подстрочным и электронно-ионным методом; дать представление о причинах, вызывающих в химических реакциях выделение или поглощение энергии; углубить знания о законе сохранения энергии и превращении ее при химических реакциях; закрепить знания о тепловом эффекте, термических уравнениях реакций; выполнять расчет по термохимическим уравнениям; углубить и обобщить знания о скорости химической реакции; закрепить знание формул выражения скорости реакций, гомогенной и гетерогенной, ее зависимости от энергии активации; научить выполнять расчеты, используя данные формулы; научить объяснять влияние различных факторов на скорость химических реакций на основании понятия энергии активации; решать расчетные задачи; закрепить понятия "обратимость" и "необратимость" химических реакций; обобщить и углубить знания о химическом равновесии, константе равновесия, знать принцип Ле Шателье и уметь применять его для смещения химического равновесия; дать представление о значении знаний о химическом равновесии; дать представление о значении знаний о химическом равновесии в производстве и в природе, развитие навыков в решении расчетных задач с использованием понятия "константа равновесия"; дать представление о дисперсных системах их классификации; показать значение дисперсных систем в природе и жизни человека, относительность деления растворов на истинные и коллоидные.

Количество часов: 1 час.

План

1. Понятие о дисперсных системах.
2. Классификация химических реакций в органической и неорганической химии.
3. Вероятность протекания химических реакций.
4. Скорость химических реакций.
5. Обратимость химических реакций.
6. Химическое равновесие.

Ключевые понятия и термины: молярная концентрация, молярность раствора, грамм, нормальная концентрация, нормальность раствора, молярная концентрация, мольная доля, объемная доля, массовая доля растворенного вещества, концентрация растворов, хемосорбция, сорбция, экстрация, хроматография, дистилляция, перегонка, кристаллизация, выпаривание, гомогенная смесь, магнитная сепарация, отстаивание, фильтрование, гетерогенная смесь, грубодисперсная смесь, дисперсионная среда, дисперсная фаза, дисперсная, химические реакции, реакции

соединения, разложения, замещения, обмена; электроотрицательность, валентность, степень окисления, заряд атома, окисление, восстановление, окислительно-восстановительные реакции, прием и потеря электронов, метод электронного баланса, экзотермические и эндотермические реакции, тепловой эффект химической реакции, термохимическое уравнение, внутренняя энергия вещества, теплота сгорания, скорость химической реакции, природа вещества, агрегатное состояние, степень измельчения, площадь соприкосновения, концентрация, катализатор, ингибиторы, катализ, химическое равновесие, обратные химические реакции, реагенты, продукты реакции, обратимые и необратимые химические реакции, динамическое равновесие, принцип Ле Шателье, типы химических реакций, реакции разложения, соединения, обмена, замещения, гомогенные и гетерогенные реакции, окислительно-восстановительные реакции, экзо- и эндотермические реакции.

Чистые вещества в природе встречаются очень редко. Кристаллы чистых веществ – сахара или поваренной соли, например, можно получить разного размера – крупные и мелкие. Каков бы ни был размер кристаллов, все они имеют одинаковую для данного вещества внутреннюю структуру – молекулярную или ионную кристаллическую решетку.

В природе чаще всего встречаются смеси различных веществ. Смеси разных веществ в различных агрегатных состояниях могут образовывать гетерогенные и гомогенные системы. Такие системы мы будем называть дисперсными.

Определение

Дисперсной называется система, состоящая из двух или более веществ, причем одно из них в виде очень маленьких частиц равномерно распределено в объеме другого.

То вещество, которое присутствует в меньшем количестве и распределено в объеме другого, называют **дисперсной фазой**. Она может состоять из нескольких веществ.

Вещество, присутствующее в большем количестве, в объеме которого распределена дисперсная фаза, называют **дисперсионной средой**.

Между дисперсионной средой и частицами дисперсной фазы существует поверхность раздела, поэтому дисперсные системы называются гетерогенными (неоднородными). И дисперсную среду, и дисперсную фазу могут представлять вещества, находящиеся в различных агрегатных состояниях – твердом, жидком и газообразном. В зависимости от сочетания агрегатного состояния дисперсионной среды и дисперсной фазы можно выделить 9 видов таких систем.

Таблица. Типы дисперсионных систем.

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Примеры некоторых природных и бытовых дисперсных систем
---------------------	-----------------	---

Газ	Газ	Всегда гомогенная смесь (воздух, природный газ)
	Жидкость	Туман, попутный газ с капельками нефти, карбюраторная смесь в двигателях автомобилей (капельки бензина в воздухе), аэрозоли
	Твердое вещество	Пыли в воздухе, дымы, смог, самумы (пыльные и песчаные бури), аэрозоли
Жидкость	Газ	Шипучие напитки, пены
	Жидкость	Эмульсии. Жидкие среды организма (плазма крови, лимфа, пищеварительные соки), жидкое содержимое клеток (цитоплазма, кардиоцитоплазма)
	Твердое вещество	Золи, гели, пасты (кисели, студни, клеи). Речной и морской ил, взвешенные в воде; строительные растворы
Твердое вещество	Газ	Снежный наст с пузырьками воздуха в нем, почва, текстильные ткани, кирпич и керамика, поролон, пористый шоколад, порошки
	Жидкость	Влажная почва, медицинские и косметические средства (мази, тушь, помада и т. д.)
	Твердое вещество	Горные породы, цветные стекла, некоторые сплавы

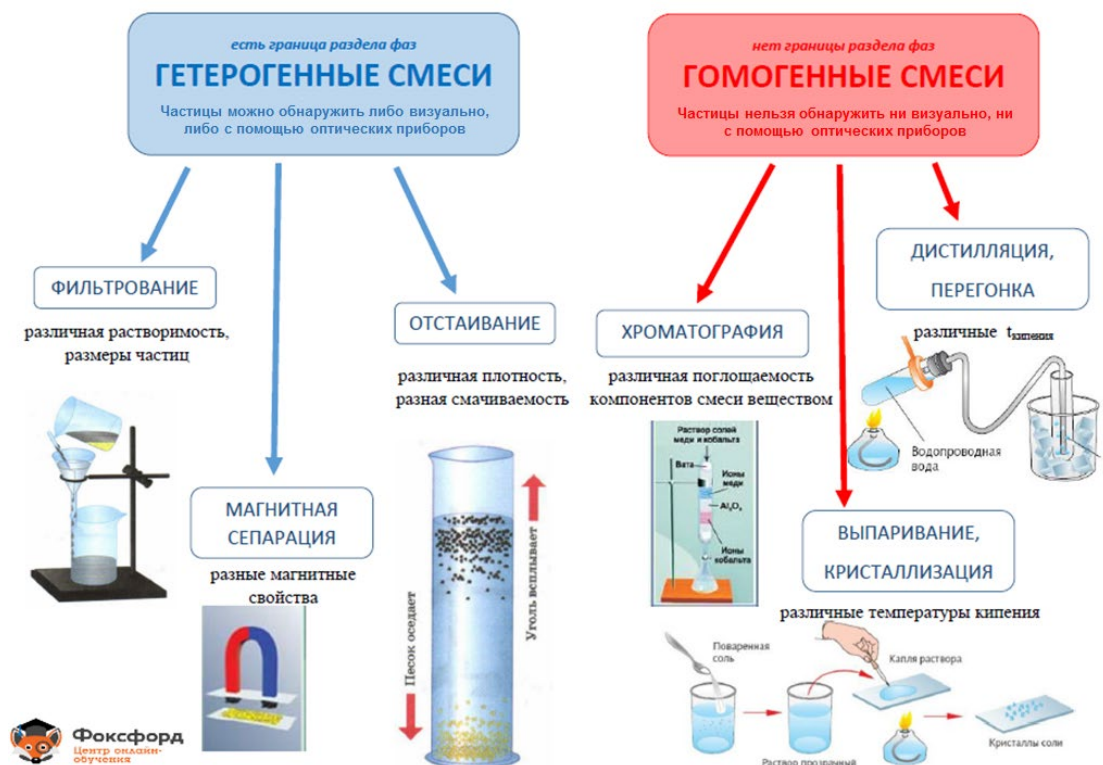
По величине частиц веществ, составляющих дисперсную фазу, дисперсные системы делятся на:

- грубодисперсные (взвеси) с размерами частиц более 100 нм;
- тонкодисперсные (коллоидные растворы или коллоидные системы) с размерами частиц от 100 до 1 нм;
- гомогенные системы, или растворы с размером частиц менее 1 нм. Такая система однородна, поверхности раздела между частицами и средой нет.

Дисперсные системы и растворы очень важны в повседневной жизни и в природе. Судите сами: без нильского ила не состоялась бы великая цивилизация Древнего Египта; без воды, воздуха, горных пород и минералов вообще бы не существовала живая планета – наш общий дом – Земля; без клеток не было бы живых организмов и т.д.

Способы разделения смесей (и гетерогенных, и гомогенных) основаны на том факте, что вещества, входящие в состав смеси, сохраняют свои индивидуальные свойства. Гетерогенные смеси могут различаться по составу и фазовому состоянию, например: газ+жидкость; твердое вещество+жидкость; две несмешивающиеся жидкости и др. Основные

способы разделения смесей представлены на схеме ниже. Рассмотрим каждый способ отдельно.



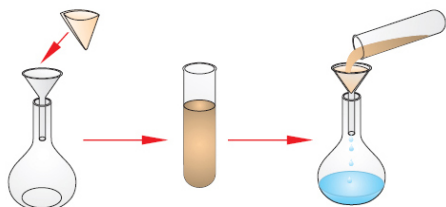
Разделение гетерогенных смесей

Для *разделения гетерогенных смесей*, представляющих собой системы твердое тело- жидкость или твердое тело - газ, выделяют три основных способа:

- фильтрование,
- отстаивание (декантирование),
- магнитная сепарация.

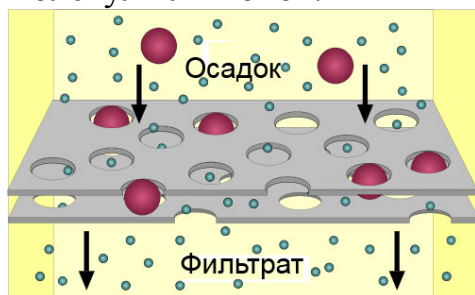
Фильтрование

Фильтрование - метод, основанный на различной растворимости веществ и разных размерах частиц компонентов смеси. Фильтрование позволяет отделить твердое вещество от жидкости или газа.



Для фильтрования жидкостей можно использовать фильтровальную бумагу, которую обычно складывают в четверо и вставляют в стеклянную воронку. Воронку помещают в стакана, в который скапливается *фильтрат* - жидкость, прошедшая через фильтр. Размер пор в фильтровальной бумаге таков, что позволяет молекулам воды и молекулам растворенного вещества беспрепятственно просачиваться. Частицы размером больше 0,01 мм задерживаются на фильтре и не проходят сквозь него, таким образом формируется слой осадка.

Запомни! С помощью фильтрования нельзя разделить истинные растворы веществ, то есть растворы, в которых растворение произошло на уровне молекул или ионов.



Кроме фильтровальной бумаги в химических лабораториях используют специальные фильтры с разным размером пор.

Фильтрование газовых смесей принципиально не отличается от фильтрования жидкостей. Разница заключается только в том, что при фильтровании газов от твердых взвешенных частиц (ТВЧ) используются фильтры специальных конструкций (бумажный, угольный) и насосы для принудительного прокачивания газовой смеси через фильтр, например фильтрация воздуха в салоне автомобиля или вытяжка над плитой.

Фильтрованием можно разделить:

- крупы и воду,
- мел и воду,
- песок и воду и т.д.
- пыль и воздух (различные конструкции пылесосов).

Отстаивание

Метод основан на различной скорости оседания твердых частиц с разным весом (плотностью) в жидкой или воздушной среде. Метод используют для разделения двух и более твердых нерастворимых веществ в воде (или другом растворителе). Смесь нерастворимых веществ помещают в воду, тщательно перемешивают. Спустя некоторое время вещества с плотностью больше единицы оседают на дно сосуда, а вещества с плотностью меньше единицы - всплывают. Если в смеси находится несколько веществ с разной силой тяжести, то в нижнем слое будут отстаиваться более тяжелые вещества, а затем более легкие. Такие слои тоже можно разделить. Раньше так выделяли крупинки золота из измельченной золотоносной породы. Золотоносный песок помещали на наклонный желоб, по которому пускали струю воды. Поток воды подхватывал и уносил пустую породу, а тяжелые крупинки золота оседали на дне желоба. В случае газовых смесей также происходит оседание твердых частиц на твердых поверхностях, например оседание пыли на мебели или листьях растений.



Данным методом можно разделять и несмешивающиеся жидкости. Для этого используют делительную воронку. Например, для разделения бензина и воды смесь помещают в делительную воронку, ждут момента, пока не появится четкая граница раздела фаз. После чего аккуратно открывают краник и в стакан стекает вода.

Отстаиванием можно разделить смеси:

- речного песка и глины,
- тяжелого кристаллического осадка от раствора,
- нефти и воды,
- растительного масла и воды и т.д.

Магнитная сепарация

Метод основан на разных магнитных свойствах твердых компонентов смеси. Данный метод используют при наличии в смеси веществ-ферромагнетиков, то есть веществ, обладающих магнитными свойствами, например железа.

Все вещества, по отношению к магнитному полю, условно можно разделить на три большие группы:



1. *ферромагнетики*: притягиваются магнитом (Fe, Co, Ni, Gd, Dy)
2. *парамагнетики*: слабо притягиваются (Al, Cr, Ti, V, W, Mo)
3. *диамагнетики*: отталкиваются от магнита (Cu, Ag, Au, Bi, Sn, латунь)

Магнитной сепарацией можно разделить:

- порошок серы и железа,
- сажу и железо и т.д.

Разделение гомогенных смесей

Для разделения жидких гомогенных смесей (истинных растворов) используют следующие методы:

- выпаривание (кристаллизация),
- дистилляция (перегонка),
- хроматография.

Выпаривание. Кристаллизация.

Метод основан на различных температурах кипения растворителя и растворенного вещества. Используется для выделения растворимых твердых веществ из растворов. Выпаривание обычно проводят следующим образом: раствор наливают в фарфоровую чашку и нагревают ее, постоянно перемешивая раствор. Вода постепенно испаряется и на дне чашки остается твердое вещество.

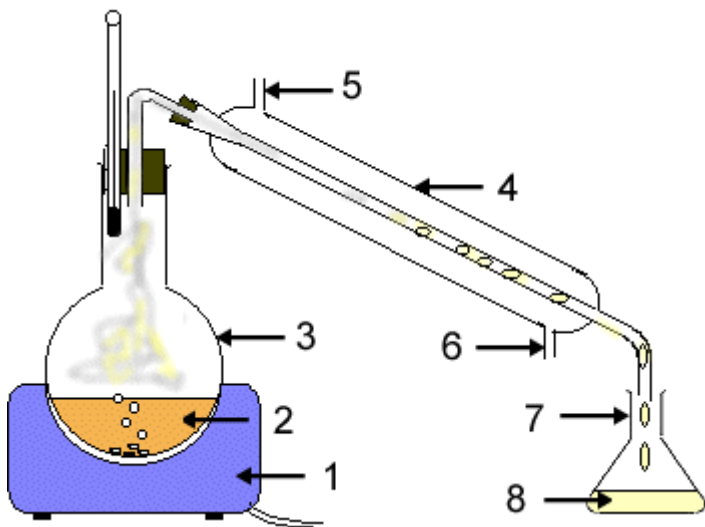
Определение

Кристаллизация - фазовый переход вещества из газообразного (парообразного), жидкого или твердого аморфного состояния в кристаллическое.

При этом испаренное вещество (воду или растворитель) можно собрать методом конденсирования на более холодной поверхности. Например, если поместить холодное предметное стекло над выпаривательной чашкой, то на его поверхности образуются капли воды. На этом же принципе основан метод дистилляции.

Дистилляция. Перегонка.

Если вещество, например сахар, разлагается при нагревании, то воду испаряют не полностью – упаривают раствор, а затем из насыщенного раствора осаждают кристаллы сахара. Иногда требуется очистить растворители от примесей, например воду от соли. В этом случае растворитель следует испарить, а затем его пары необходимо собрать и сконденсировать при охлаждении. Такой способ разделения гомогенной смеси называется **дистилляцией**, или перегонкой.



В природе вода в чистом виде (без солей) не встречается. Океаническая, морская, речная, колодезная и родниковая вода – это разновидности

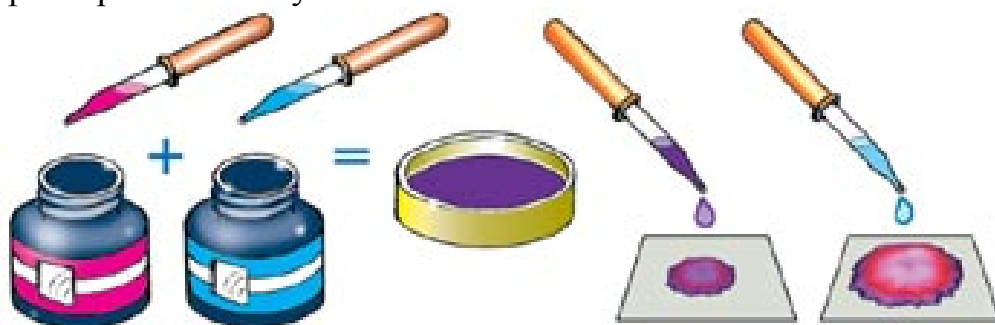
растворов солей в воде. Однако часто людям необходима чистая вода, не содержащая солей (используется в двигателях автомобилей; в химическом производстве для получения различных растворов и веществ; при изготовлении фотографий). Такую воду называют **дистиллированной**, именно ее применяют в лаборатории для проведения химических опытов.

Перегонкой можно разделить:

- воду и спирт
- нефть (на различные фракции)
- ацетон и воду и т.д.

Хроматография

Метод разделения и анализа смесей веществ. Основан на разных скоростях распределения исследуемого вещества между двумя фазами - неподвижной и подвижной (**элюент**). Неподвижная фаза, как правило, представляет собой сорбент (мелкодисперсный порошок, например оксид алюминия или оксид цинка или фильтровальная бумага) с развитой поверхностью, а подвижная - поток газа или жидкости. Поток подвижной фазы фильтруется через слой сорбента или перемещается вдоль слоя сорбента, например по поверхности фильтровальной бумаги.



Можно самостоятельно получить хроматограмму и увидеть сущность метода на практике. Нужно смешать несколько чернил и каплю полученной смеси нанести на фильтровальную бумагу. Затем точно в середину цветного пятнышка начнем по каплям приливать чистую воду. Каждую каплю нужно вносить только после того, как впитается предыдущая. Вода играет роль элюэнта, переносящего исследуемое вещество по сорбенту — пористой бумаге. Вещества, входящие в состав смеси, задерживаются бумагой по-разному: одни хорошо удерживаются ею, а другие впитываются медленнее и продолжают некоторое время растекаться вместе с водой. Вскоре по листу бумаги начнет расплзаться настоящая красочная хроматограмма: пятно одного цвета в центре, окруженное разноцветными концентрическими кольцами.

Особенно большое распространение получила тонкослойная хроматография, в органическом анализе. Достоинства тонкослойной хроматографии в том, что можно использовать простейший и очень чувствительный метод детектирования – визуальный контроль. Проявлять невидимые глазу пятна можно различными реактивами, а также используя ультрафиолетовый свет или автордиографию.

В анализе органических и неорганических веществ применяют хроматографию на бумаге. Разработаны многочисленные методы разделения сложных смесей ионов, например смесей редкоземельных элементов, продуктов деления урана, элементов группы платины.

СПОСОБЫ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСЕЙ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ.

Способы разделения смесей, используемые в промышленности немногим отличаются от лабораторных способов, описанных выше.

Для разделения нефти чаще всего используют ректификацию (перегонку). Более подробно этот процесс описан в теме "*Переработка нефти*".

Самыми распространенными методами очистки и разделения веществ в промышленности являются отстаивание, фильтрация, сорбция и экстракция. Методы фильтрации и отстаивания проводятся аналогично лабораторным методам, с той разницей, что используются отстойники и фильтры больших объемов. Чаще всего, эти методы используются для очистки сточных вод. Поэтому рассмотрим подробнее методы *экстракции* и *сорбции*.

Термин «экстракция» приложим к различным фазовым равновесиям (жидкость – жидкость, газ – жидкость, жидкость – твердое тело и т.д.), но чаще его применяют к системам жидкость – жидкость, поэтому чаще всего можно встретить такое определение:

Определение

Экстракция - метод разделения, очистки и выделения веществ, основанный на процессе распределения вещества между двумя несмешивающимися растворителями.

Одним из несмешивающихся растворителей обычно является вода, вторым – органический растворитель, однако это не обязательно. Экстракционный метод отличается универсальностью, он пригоден для выделения почти всех элементов в различных концентрациях. Экстракция позволяет разделять сложные многокомпонентные смеси зачастую эффективнее и быстрее, чем другие методы. Выполнение экстракционного отделения или разделения не требует сложного и дорогостоящего оборудования. Процесс может быть автоматизирован, при необходимости им можно управлять на расстоянии.

Определение

Сорбция - метод выделения и очистки веществ, основанный на поглощении твердым телом (адсорбция) или жидкостью-сорбентом (абсорбция) различных веществ (сорбатов) из газовых или жидких смесей.

Чаще всего в промышленности методы абсорбции используют для очистки газоздушных выбросов от частиц пыли или дыма, а также токсичных газообразных веществ. В случае поглощения газообразных веществ, между сорбентом и растворенным веществом может протекать химическая реакция. Например, при поглощении газообразного аммиака NH_3 раствором азотной кислоты образуется нитрат аммония NH_4NO_3 (аммиачная селитра), который можно использовать в качестве высокоэффективного азотного удобрения.

Определение

Процесс, при котором происходит абсорбция растворенного вещества за счет протекания химической реакции, называется **хемосорбцией**.

Адсорбцию также используют для очистки воды от химических растворимых примесей. Например, фильтры для питьевой воды работают на принципе адсорбции слоем активированного угля с ионами серебра. Помимо поглощения всем объемом жидкого сорбента (абсорбции), и поверхностным слоем сорбента (адсорбции), выделяют также сорбцию твердого тела или расплава (окклюзию). При сорбции паров твердыми веществами часто происходит **капиллярная конденсация**.

Массовая доля растворённого вещества

это безразмерная величина, равная отношению массы растворённого вещества к общей массе раствора:

$$w = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\%$$

Подробнее см. тему "Массовая доля элемента. Массовая доля вещества".

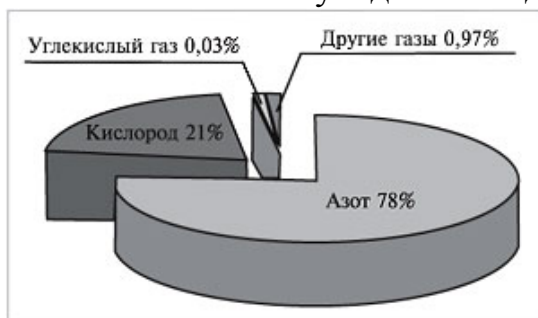
ОБЪЕМНАЯ ДОЛЯ (ДЛЯ ГАЗОВ)

Для характеристики газовой смеси используют похожую величину - объемную долю. Объемная доля равна отношению объема газа к общему объему газовой смеси. Выражается в % или является безразмерной величиной:

$$\varphi(\text{газа}) = \frac{V(\text{газа})}{V(\text{смеси})} \cdot 100\%$$

Самым распространенным примером газовой смеси можно смело назвать воздух. Если бы нам удалось разделить 100 л воздуха на отдельные газообразные компоненты, мы получили бы около 78 л азота, 21 л кислорода, 30 мл углекислого газа, в оставшемся объеме содержались бы так называемые благородные газы (главным образом аргон) и некоторые другие.

Рассчитаем объемную долю каждого газа:



$$\varphi(\text{N}_2) = \frac{V(\text{N}_2)}{V(\text{смеси})} = \frac{78 \text{ л}}{100 \text{ л}} = 0,78 = 78\%$$

$$\varphi(\text{O}_2) = \frac{V(\text{O}_2)}{V(\text{смеси})} = \frac{21 \text{ л}}{100 \text{ л}} = 0,21 = 21\%$$

$$\varphi(\text{CO}_2) = \frac{V(\text{CO}_2)}{V(\text{смеси})} = \frac{0,03 \text{ л}}{100 \text{ л}} = 0,0003 = 0,03\%$$

$$\varphi(\text{др.газов}) = \frac{V(\text{др.газов})}{V(\text{смеси})} = \frac{0,97 \text{ л}}{100 \text{ л}} = 0,0097 = 0,97\%$$

Нетрудно заметить, что сумма объемных долей всех газов в смеси всегда равна 1, или 100%:

$$\varphi(\text{N}_2) + \varphi(\text{O}_2) + \varphi(\text{CO}_2) + \varphi(\text{др.газов}) = 78\% + 21\% + 0,03\% + 0,97\% = 100\%$$

Тот воздух, который мы выдыхаем, гораздо беднее кислородом (его объемная доля снижается до 16%), зато содержание углекислого газа

возрастает до 4%. Такой воздух для дыхания уже непригоден. Вот почему помещение, в котором находится много людей, надо регулярно проветривать.

Мольная доля

Мольная доля растворенного вещества показывает, какую часть от суммарного количества всех веществ, входящих в состав раствора, составляет количество растворенного вещества В.

Находят мольную долю растворенного вещества с как отношение числа моль растворенного вещества А к общему числу моль всех веществ в растворе:

$$\eta(A) = \frac{n(A)}{n(A) + n(B)} \cdot 100\%$$

Молярная концентрация

$\frac{m}{V}$ показывает, сколько моль растворённого вещества содержится в 1 литре раствора.

$$\frac{m}{V} = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{m}{M} \cdot \frac{1}{V}$$

где $\frac{m}{M}$ - молярная масса растворенного вещества г/моль.

Молярная концентрация измеряется в моль/л и обозначается "М". Например, 2 М NaOH - двухмолярный раствор гидроксида натрия. Один литр такого раствора содержит 2 моль вещества или 80 г ($M(\text{NaOH}) = 40$ г/моль).

Кроме перечисленных способов выражения концентрации вещества следует также отметить моляльность и нормальность раствора. В аналитической химии часто используют титр.

Все перечисленные способы выражения концентрации обобщены в таблице:

Название	Обозначение	Формула	размерность
массовая доля	$\frac{m}{m}$	$\frac{m}{m + m} = \frac{m}{m} \cdot 100\%$	% или доли (безразмерная величина)
объемная доля	$\frac{V}{V}$	$\frac{V(\text{газа})}{V(\text{смеси})} \cdot 100\%$	% или доли (безразмерная величина)
мольная доля	$\eta(A)$	$\eta(A) = \frac{n(A)}{n(A) + n(B)} \cdot 100\%$	% или доли (безразмерная величина)
молярная концентрация (молярность)	$\frac{m}{V}$	$\frac{m}{V} = n(B) \cdot M(B) \cdot V$	моль/л

)			
нормальная концентрация (нормальность)	nC_n	$n(\text{экв}C_n = n(\text{экв.})V = C \cdot z$	моль экв. / л
молярная концентрация (молярность)	m	$(v-va)(p-ra)m = n(v-va)m(p-ra)$	моль / кг
титр	T	$(v-va)(p-ra)T = m(v-va)V(p-ra)$	кг / л

НОРМАЛЬНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ (нормальность раствора)

Нормальность раствора обозначает число грамм-эквивалентов данного вещества в одном литре раствора или число миллиграмм-эквивалентов в одном миллилитре раствора.

$$n(\text{экв}C_n = n(\text{экв.})V = C \cdot z$$

где z - число эквивалентности, C - молярная концентрация

Определение

Грамм - эквивалентом вещества называется количество граммов вещества, численно равное его эквиваленту. Для сложных веществ - это количество вещества, соответствующее прямо или косвенно при химических превращениях 1 грамму водорода или 8 граммам кислорода.

$z(\text{основания}) = M(\text{основания}) / \text{число замещаемых в реакции гидроксильных групп}$

$z(\text{кислоты}) = M(\text{кислоты}) / \text{число замещаемых в реакции атомов водорода}$

$z(\text{соли}) = M(\text{соли}) / \text{произведение числа катионов на его заряд}$

Величины нормальности обозначают буквой "Н". Например, децинормальный раствор серной кислоты обозначают "0,1 Н раствор H₂SO₄". Так как нормальность может быть определена только для данной реакции, то в разных реакциях величина нормальности одного и того же раствора может оказаться неодинаковой. Так, одномолярный раствор H₂SO₄ будет однонормальным, когда он предназначается для реакции со щёлочью с образованием гидросульфата NaHSO₄, и двухнормальным в реакции с образованием Na₂SO₄.

МОЛЯЛЬНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ (моляльность раствора)

Концентрацию раствора можно выразить количеством молей растворённого вещества в 1000 г растворителя. Такое выражение концентрации называют моляльностью раствора.

Моляльная концентрация (моляльность) равна числу молей растворенного вещества в 1 килограмме (1000 г.) растворителя. Единица измерения - [моль/кг]:

$$(v-va)(p-ra)m=n(v-va)m(p-ra)$$

ТИТР

показывает, сколько граммов растворённого вещества X содержится в 1 мл или в 1 см³ раствора:

$$(v-va)(p-ra)$$

Химическая реакция — это превращение одних веществ (реагентов) в другие, отличающиеся по химическому составу или строению (продукты реакции).

ПРИЗНАКИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Химическое превращение от физического всегда можно отличить по наличию одного или нескольких признаков:

- изменение цвета;
- выпадение осадка;
- выделение газа;
- образование слабодиссоциированных веществ (например, воды);
- выделение энергии (тепловой или световой).

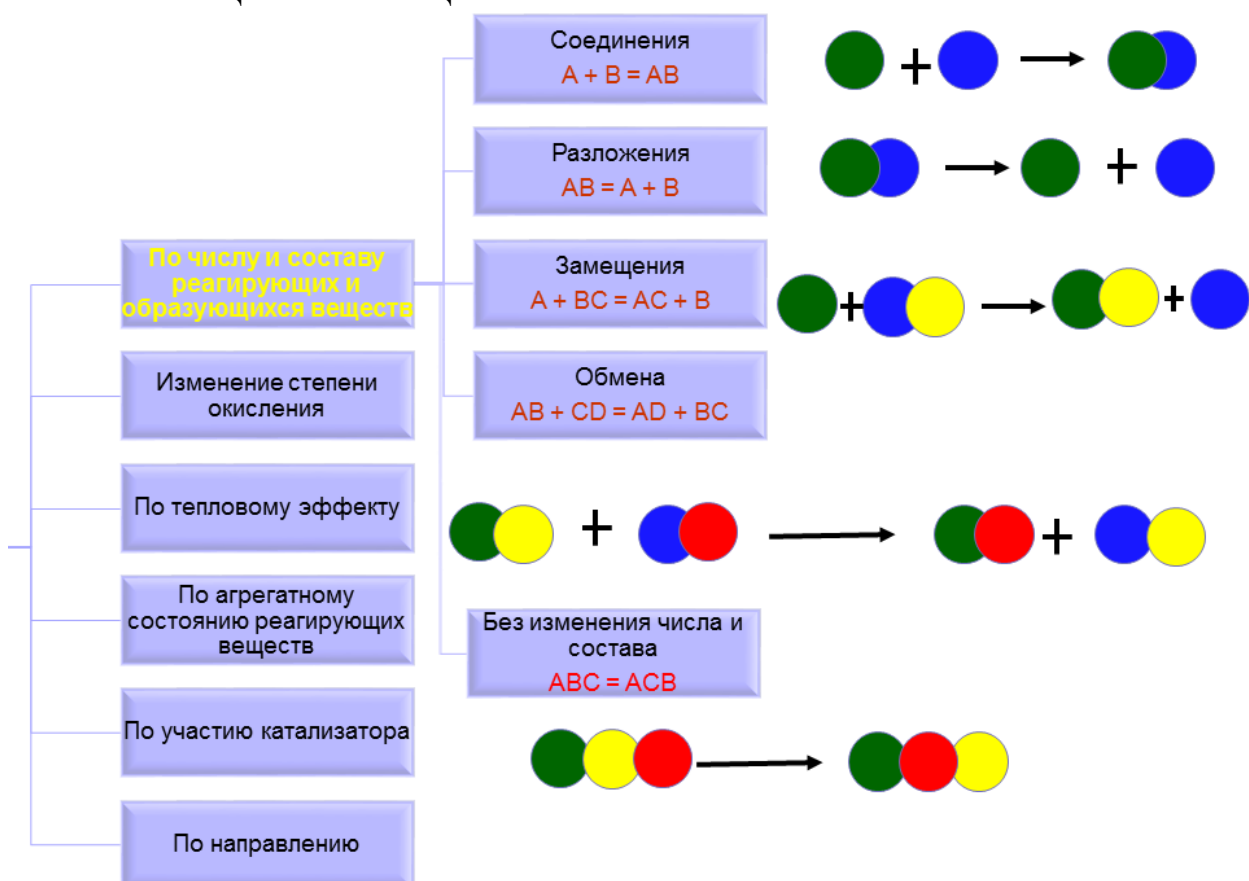
ТИПЫ КЛАССИФИКАЦИЙ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Существует несколько подходов к классификации химических реакций[^]

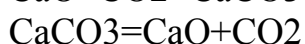
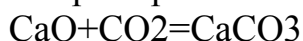
- по числу и составу реагирующих и образующихся веществ
- по изменению степени окисления
- по агрегатному состоянию реагирующих веществ
- по тепловому эффекту
- по участию катализатора
- по направлению протекания реакции

Рассмотрим их подробнее.

КЛАССИФИКАЦИЯ ПО ЧИСЛУ И СОСТАВУ РЕАГИРУЮЩИХ И ОБРАЗУЮЩИХСЯ ВЕЩЕСТВ

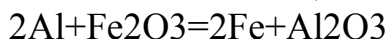


Например:

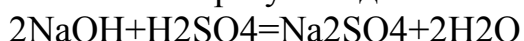


Первая реакция является реакцией соединения (иногда говорят присоединения), поскольку из двух веществ получается одно. Во второй реакции, наоборот, из одного вещества получается два и это реакция разложения.

В реакциях замещения простое вещество замещает один из элементов в сложном веществе, в результате чего получается новое простое вещество и новое сложное вещество. Например:



В реакциях обмена два сложных вещества обмениваются своими составными частями и образуется два новых сложных вещества:



КЛАССИФИКАЦИЯ ПО ИЗМЕНЕНИЮ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ

Определение

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) — реакции, протекающие с изменением степеней окисления элемента(ов).

В любой окислительно-восстановительной реакции (ОВР) всегда должен быть как минимум один элемент, повышающий степень окисления (**восстановитель**), и другой — понижающий степень окисления (**окислитель**).

КЛАССИФИКАЦИЯ ПО ТЕПЛОВОМУ ЭФФЕКТУ

Определение

Тепловой эффект реакции — ΔQ — теплота, поглощаемая или выделяемая системой в ходе химической реакции.

Определение

Экзотермические реакции — реакции, протекающие с выделением тепла (+Q)

Самые типичные экзотермические реакции — это реакции горения:



Иногда энергетический "выигрыш" настолько велик, что происходит выделение и тепловой и световой энергии, что чаще всего принято называть взрывом. Например, горение метана в атмосфере воздуха.

В случае, если на образование новых химических связей требуется энергия большая, чем выделилась при разрыве старых связей, то системе требуется дополнительная подача тепла.

Определение

Эндотермические реакции — реакции, протекающие с поглощением тепла (-Q)

Например,



Определение

Термохимические уравнения — уравнения химических реакций с указанием теплового эффекта реакции.

Подробнее термохимические уравнения будут рассмотрены в соответствующем разделе.

КЛАССИФИКАЦИЯ ПО АГРЕГАТНОМУ СОСТОЯНИЮ РЕАГЕНТОВ

Напомним, что существует четыре агрегатных состояния вещества: газ, жидкость, твердое и плазма (последнее встречается крайне редко).

Определение

Реакции, протекающие в одной фазе называются **гомогенными**, например реакция между двумя растворами или между двумя газами. Реакции, протекающие на границе раздела фаз, называются **гетерогенными**.

Граница раздела фаз присутствует в системе, образованной, например, жидкостью и твердым телом (металл и кислота), твердым телом и газом (гетерогенный катализ), двумя несмешивающимися жидкостями (масло и вода). Чаще всего химические реакции являются гетерогенными.

Агрегатное состояние вещества обычно обозначается буквами русского алфавита нижним индексом в скобках : (г) — газ, (ж) — жидкость, (т) — твердое.

КЛАССИФИКАЦИЯ ПО НАЛИЧИЮ КАТАЛИЗАТОРА

Определение

Катализатор — вещество, которое ускоряет скорость химической реакции, но само при этом не расходуется.

Ингибитор — вещество, замедляющее или предотвращающее протекание химической реакции.

Следует понимать, что катализатор участвует в реакции и претерпевает ряд изменений (каталитический цикл), превращается в промежуточные соединения, которые разрушаются к концу каталитического цикла, превращаясь в исходный катализатор. Поэтому иногда в учебниках встречается формулировка: "катализатор в реакции не расходуется".

Классификация реакций по наличию катализатора	
каталитические	некаталитические
с участием катализатора	без участия катализатора
$2\text{KClO}_3 \xrightarrow{[\text{MnO}_2]} 2\text{KCl} + 3\text{O}_2 \uparrow$	$2\text{HgO} \xrightarrow{[\text{t}, \text{C}_2\text{H}_4]} \text{O}_2$

Природные катализаторы - **ферменты**, способны в мягких условиях (например, t тела человека равна 36,6 градуса) способствовать тому, что биохимические процессы в организме протекают с эффективностью, близкой к 100%, в то время, как выход промышленных химических процессов редко составляет более 50%.

Ингибиторы используются в быту и в промышленности для подавления протекания нежелательных процессов: старения полимеров, окисления топлива и смазочных масел, пищевых жиров и др. Например, ортофосфорная кислота замедляет процессы окисления железа (коррозию), поэтому ее используют для предотвращения ржавления. Часто ингибиторы используются в медицине, в лекарственных препаратах, например ингибиторы образования ферментов и др

КЛАССИФИКАЦИЯ ПО НАПРАВЛЕНИЮ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИИ

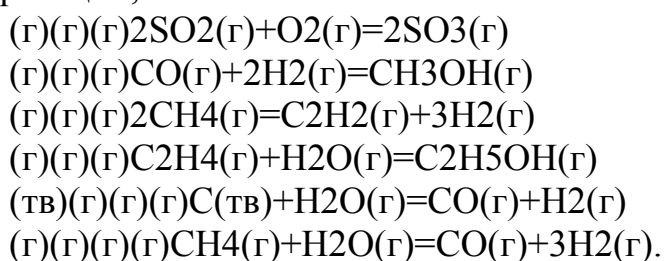
Определение

Реакции, которые при заданных условиях протекают как в прямом, так и в обратном направлении, называют **обратимыми**.

Классификация реакций по направлению реакций	
обратимые	необратимые
протекают одновременно в двух противоположных направлениях	протекают в одном направлении (необратимо)
$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{KOH} + \text{HNO}_3 = \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

При записи таких реакций вместо знака равенства используют противоположно направленные стрелки: " \leftrightarrow ". В этом случае может наступить состояние равновесия. Это означает, что скорость прямого процесса становится равной скорости обратного процесса. С точки зрения получения конечных продуктов - обратимость реакции является негативным явлением, поэтому часто в промышленных химических процессах приходится смещать химическое равновесие различными способами. Способы смещения химического равновесия подробно рассматриваются в теме: "Химическое равновесие".

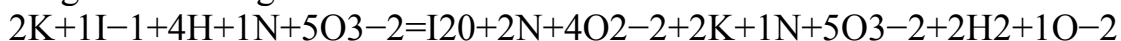
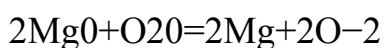
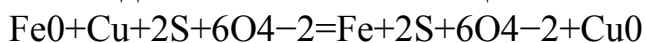
Обратимые реакции очень распространены в химии. К ним относятся диссоциация воды и слабых кислот, гидролиз некоторых солей, реакции водорода с бромом, иодом и азотом, многие промышленно важные реакции, такие как:



Окислительно -восстановительные реакции (ОВР) - реакции, протекающие с изменением степени окисления одного или нескольких элементов.

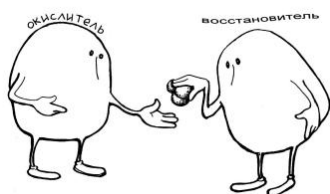
Окислительно-восстановительные реакции играют важную роль в природе и технике. Фотосинтез, дыхание, брожение, накопление энергии в клетках сопровождаются переносом электронов. Разделяя процессы окисления и восстановления, удается превращать энергию химических реакций в электрическую. Этот принцип лежит в основе работы гальванических элементов и аккумуляторов.

К числу ОВР принадлежат все реакции между простыми и сложными веществами, между двумя простыми веществами, а также некоторые случаи взаимодействия сложных веществ:



При окислительно-восстановительных реакциях происходит переход электронов от одних атомов к другим.

Определение



Атом, отдающий электрон, то есть повышающий свою степень окисления, называют **восстановителем**, а атом, принимающий электрон (его степень окисления понижается) – **окислителем**.

Часто термины окислитель и восстановитель переносят и на вещества, в состав которых входят соответствующие атомы. В результате реакции окислитель восстанавливается, а восстановитель окисляется.

Определение

Процесс отдачи атомом электронов называется **окислением**, а процесс принятия атомом электронов - **восстановлением**.

Запомни! Нельзя путать название процесса передачи электронов с функцией атома, которую он проявляет в этом процессе.

Восстановителем может быть атом элемента, а восстановление - это процесс принятия электронов.



О_кислитель	ВВ_осстановитель
ВВ_зял электроны	О_тдал электроны
ВВ_осстановился	О_кислился
$S+6+2e^{-} \rightarrow S+4$	$S-2-2e^{-} \rightarrow S0$
степень окисления ↓	степень окисления ↑
процесс восстановления	процесс окисления
Типичные окислители:	Типичные восстановители:

- простые вещества - неметаллы (O₂, Cl₂, Br₂ и др.)
- соединения, содержащие элемент в высшей степени окисления (H₂SO₄, HNO₃, K₂Cr₂O₇, KMnO₄ и др.)

- простые вещества - металлы (Ca, Al, Na, Li и др.)
- соединения, содержащие элемент в низшей степени окисления (H₂S, NH₃, CrSO₄, CO, SnCl₂, FeCl₂, CuCl и др.)

Есть ряд мнемонических правил, которые позволяют лучше запомнить разницу между этими понятиями:

1. По первым буквам слов можно составить следующие сокращения:

ОВВ: окислитель - взял e⁻ - восстановился

ВОО: восстановитель - отдал - окислился



2. Или использовать словосочетание "окислитель-грабитель".

2.

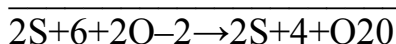
3. 3. Запомнить стихотворение:
 Восстановитель — это тот, кто электроны отдает.
 Сам отдает грабителю, злодею-окислителю.
 Отдает — окисляется, сам восстановителем является.

КЛАССИФИКАЦИЯ ОВР

Определение

Окислительно-восстановительные реакции в которых окислитель и восстановитель входят в состав разных соединений называют **межмолекулярными**, а ОВР, в которых и окислитель, и восстановитель входят в состав одного и того же соединения - **внутримолекулярными**.

К числу внутримолекулярных принадлежат реакции термического разложения некоторых веществ, например, сульфата меди(II):



Внутримолекулярные ОВР, в свою очередь, также делятся на два типа: реакции *диспропорционирования* и *сопропорционирования*.

Определение

Внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции, в которых окислителем и восстановителем является один и тот же элемент, который в начале реакции находится в одной степени окисления, называют **диспропорционированием**.

К числу таких реакций принадлежит, например, разложение пероксида водорода на воду и кислород.



Определение

Внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции, в результате которых атомы одного и того же элемента, находящиеся в разных степенях окисления, приобретают одну промежуточную, называют **сопропорционированием**.

Примером служит взаимодействие сернистого газа с сероводородом, приводящее к образованию серы:



Реакции, протекающие между ионами в растворах электролитов называются **реакциями ионного обмена** (РИО).

В ходе РИО не происходит изменение степеней окисления элементов, поэтому РИО не являются окислительно-восстановительными.

Критерием необратимости реакций ионного обмена служит образование слабого электролита.

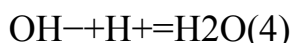
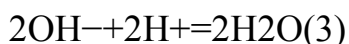
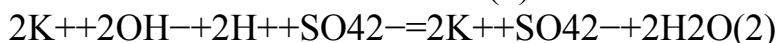
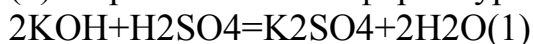
Правило Бертолле

Реакции ионного обмена протекают практически необратимо в случае, если один из образующихся продуктов реакции "уходит" из сферы реакции в виде:

- газа,
- осадка
- или слабодиссоциирующего электролита (например, воды).

Если в растворе нет ионов, образующих слабый электролит, реакция обратима и в таком случае ее уравнение не пишут, ставя знак "≠"

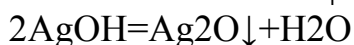
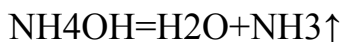
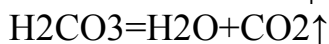
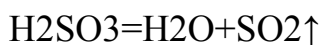
Для записи ионных уравнений используют молекулярные (1), полные ионные (2) и краткие ионные формы уравнений (3,4):



Обратите внимание, что в *кратком ионном уравнении коэффициенты должны быть минимальны*. Поэтому в уравнении (3) все коэффициенты сокращаются на 2, и полученное уравнение (4) считается кратким ионным уравнением.

При составлении РИО следует помнить, что

- вода, металлы, оксиды, газы, осадки на ионы не распадаются и записываются во всех уравнениях в молекулярном виде;
- H_2SO_3 , H_2CO_3 , NH_4OH , AgOH являются неустойчивыми и при образовании практически мгновенно разлагаются:



Алгоритм составления реакций ионного обмена

1. Записывают молекулярное уравнение и расставляют коэффициенты. При записи химических формул продуктов реакции важно помнить, что сумма зарядов в молекуле должна быть равна нулю.
2. Составляют полное ионное уравнение, в котором учитывают результат диссоциации и исходных веществ, и продуктов реакции обмена. В виде ионов записывают все растворимые соединения (обозначенные в таблице растворимости буквой «Р» (хорошо растворимые в воде), исключение – гидроксид кальция). Формулы нерастворимых веществ, газов, оксидов, воды записывают в молекулярном виде. Подсчитывают **суммарный коэффициент реакции**, для чего складывают все коэффициенты в правой и левой части уравнения.
3. Для получения сокращенной ионной формы уравнения, приводят подобные, то есть сокращают одинаковые ионы до и после знака равенства в уравнении. Коэффициенты должны быть минимальны, а суммы зарядов в левой и правой части уравнения должны быть одинаковы. Подсчитывают суммарный коэффициент в сокращенной форме (аналогично полной форме).
4. Сокращенная ионная форма уравнения отражает *суть прошедшей химической реакции*.

Литература: [1, 2, 3, 4, 5, 6].

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ ЗНАНИЙ

1. Какие смеси называют растворами?
2. Из каких компонентов состоят растворы?
3. Какие растворы называют насыщенными, ненасыщенными, разбавленными, концентрированными?
4. Может ли разбавленный раствор быть насыщенным?
5. Обязательно ли концентрированный раствор будет насыщенным?
6. Что означает массовая частичка?
7. Химическим или физическим является процесс растворения?
8. Какие существуют типы связей?

9. Почему вода является полярным растворителем?
10. Чем отличаются истинные растворы от дисперсных систем?
11. Где в жизни вы встречались с растворами?

Лекция 16. Тема: РАСТВОРЫ.

Цель: уточнить смысл понятия "растворимость" и выяснить, чем оно отличается от понятия "массовая доля растворенного вещества"; рассказать о способах выражения концентрации веществ; научить применять знание понятий "растворимость", "концентрации растворов" при решении расчетных задач; углубить и обобщить знания, основные понятия электролитической диссоциации; научить применять их в составлении уравнений диссоциации, реакций ионного обмена; дать представление об универсальности теории электролитической диссоциации, применении ее для неорганической и органической химии; дать понятие "водородный показатель"; дать представление об ионном произведении воды, константе диссоциации воды, научить применять понятие "водородный показатель" для характеристики среды растворов электролитов и для экспериментального определения среды; сформировать представление о гидролизе, сущности гидролиза солей; научить составлять уравнения реакций гидролиза солей в молекулярном и ионном виде, определять реакцию и тип среды раствора электролита на основании состава соли; обобщить сведения о гидролизе органических веществ; на основании понятия "гидролиз" показать единство мира органических и неорганических веществ; расширить представление о значении гидролиза органических веществ в живой природе и жизни общества.

Количество часов: 1 час.

План

1. Понятие о растворах.
2. Теория электролитической диссоциации.
3. Гидролиз как обменный процесс.

Ключевые понятия и термины: растворы, растворитель, растворенное вещество, дисперсная фаза, дисперсионная среда, истинный раствор, коллоидный раствор, эмульсия, суспензия, водородная связь, диполь, гидрат, гидратация, диффузия, истинный раствор, кристаллогидраты, скорость растворения, насыщенный раствор, ненасыщенный раствор, концентрированный раствор, разведенный раствор, массовая доля растворенного вещества, растворимость, разведенный раствор, электролиты, неэлектролиты, ионы, электропроводность, электрический ток, химическая связь, кристаллическая решетка, катионы, анионы, сильные и слабые электролиты, степень диссоциации, реакция обмена, реакции ионного обмена, ионные уравнения.

Понятие о растворах

Нет на Земле человека, который никогда не видел бы растворов. А что это такое?

Раствор — это **однородная** (*гомогенная*) смесь двух или более компонентов (составных частей, или веществ).

Что такое однородная смесь? Однородность смеси предполагает, что между составляющими её веществами *отсутствует поверхность раздела*. В этом случае невозможно, по крайней мере, визуально, определить, сколько веществ образовало данную смесь. Например, глядя на стакан водопроводной воды, трудно предположить, что в ней, кроме молекул воды, содержится еще добрый десяток ионов и молекул (O_2 , CO_2 , Ca^{2+} и другие). И никакой микроскоп не поможет увидеть эти частицы.

Но отсутствие поверхности раздела — не единственный признак однородности. В однородной смеси *состав смеси в любой точке одинаков*. Поэтому для получения раствора нужно тщательно перемешать образующие его компоненты (вещества).

Растворы могут иметь разное агрегатное состояние:

- газообразное (например, смесь газов: O_2 , N_2 , CO_2 , Ar образуют воздух);
- жидкое (например, одеколон, сироп, рассол);
- твёрдое (например, сплавы).

Одно из веществ, которые образуют раствор, называется растворителем. Растворитель имеет то же агрегатное состояние, что и раствор. Так, для жидких растворов — это жидкость: вода, масло, бензин и т. д. Чаще всего на практике применяются водные растворы. О них и пойдет далее речь (если не будет сделана соответствующая оговорка).

Что происходит при растворении различных веществ в воде? Почему одни вещества хорошо растворяются в воде, а другие — плохо? От чего зависит растворимость — способность вещества раствориться в воде?

Представим себе, что в стакан тёплой водой положили кусочек сахара. Полежал он, уменьшился в размерах и... исчез. Куда? Неужели нарушается *Закон сохранения вещества* (его массы, энергии)? Нет. Сделайте глоток полученного раствора, и вы убедитесь, что вода сладкая, сахар не исчез. Но почему его не видно?

Дело в том, что в ходе растворения происходит *дробление* (измельчение) вещества. В данном случае кусочек сахара распался на молекулы, а их мы видеть не можем. Да, но почему сахар, лежащий на столе, не распадается на молекулы? Почему кусочек маргарина, опущенный в воду, тоже никуда не исчезает? Дело в том, что дробление растворяемого вещества происходит *под действием растворителя*, например воды. Но растворитель сможет «растачить» кристалл, твёрдое вещество на молекулы, если сумеет «уцепиться» за эти частицы. Другими словами, при растворении вещества должно быть *взаимодействие между веществом и растворителем*. Такое взаимодействие между веществом и растворителем называется *сольватацией*, а в случае воды — *гидратацией*.

Когда возможно такое взаимодействие? Только в том случае, когда строение веществ (и растворяемого, и растворителя) похоже, подобно. Издавна

известно правило алхимиков: «подобное растворяется в подобном». В наших примерах молекулы сахара полярны, и между ними и полярными молекулами воды существуют определённые силы взаимодействия. Такие силы отсутствуют между неполярными молекулами жира и полярными молекулами воды. Поэтому жиры в воде не растворяются. Таким образом, растворимость зависит от природы растворяемого вещества и растворителя.

В результате взаимодействия между растворяемым веществом и водой образуются соединения — гидраты. Это могут быть очень прочные соединения:

Такие соединения существуют как индивидуальные вещества: основания, кислородсодержащие кислоты*.

Их общее название — гидроксиды.

Естественно, при образовании таких прочных соединений возникают прочные химические связи, выделяется теплота. Так, при растворении СаО (негашёная известь) в воде выделяется так много теплоты, что смесь закипает.

Но почему при растворении сахара или соли в воде полученный раствор не нагревается? Во-первых, далеко не все гидраты так прочны, как серная кислота или гидроксид кальция. Существуют гидраты солей (кристаллогидраты), которые легко разлагаются при нагревании:

Многие гидраты не выделены в свободном виде, а это означает, что при их образовании выделяется сравнительно мало теплоты.

Во-вторых, всегда при растворении, как уже упоминалось, идёт процесс дробления. А на это, естественно, затрачивается энергия, поглощается теплота.

Поскольку оба процесса происходят одновременно, раствор может нагреваться или охлаждаться в зависимости от того, какой процесс преобладает.

Вопрос. Какой процесс: дробление или гидратация преобладает в каждом случае:

1. при растворении серной кислоты в воде, если раствор нагрелся;
2. при растворении нитрата аммония в воде, если раствор охладился;
3. при растворении поваренной соли в воде, если температура раствора практически не изменилась в ходе растворения.

Поскольку при растворении изменяется температура раствора, естественно предположить, что растворимость зависит от температуры. Действительно, растворимость большинства твёрдых веществ увеличивается при нагревании. Растворимость газов при нагревании уменьшается. Поэтому твёрдые вещества обычно растворяют в тёплой или горячей воде, а газированные напитки хранят на холоде.

Растворимость (способность растворяться) веществ не зависит от измельчения вещества или интенсивности перемешивания. Но, измельчая вещество, перемешивая готовый раствор, можно ускорить процесс растворения. Таким образом, изменяя условия получения раствора, можно

получать растворы разных составов. Естественно, существует предел, достигнув которого легко обнаружить, что вещество больше не растворяется в воде. Такой раствор называется *насыщенным*. Для хорошо растворимых веществ насыщенный раствор будет содержать много растворённого вещества. Так, насыщенный раствор KNO_3 при $100\text{ }^\circ\text{C}$ содержит 245 граммов соли на 100 граммов воды (в 345 граммах раствора), это *концентрированный* раствор. Насыщенные растворы плохо растворимых веществ содержат ничтожные массы растворённых соединений. Так, насыщенный раствор хлорида серебра содержит 0,15 мг AgCl в 100 г воды. Это очень *разбавленный* раствор.

Таким образом, если раствор содержит много растворённого вещества по отношению к растворителю, то он называется концентрированным, если вещества мало — то разбавленным. Очень часто от состава раствора зависят его свойства, а значит, и применение.

Так, разбавленный раствор уксусной кислоты (столовый уксус) используют как вкусовую приправу, а концентрированный раствор этой кислоты (уксусная эссенция) может вызвать смертельный ожог при неосторожном применении (приёме внутрь).

Для того чтобы точно отразить состав растворов, используют величину, равную массовой доле растворённого вещества ω :

где $m(\text{вещества})$ — масса растворённого вещества в растворе; $m(\text{раствора})$ — общая масса раствора, содержащая растворённое вещество и растворитель.

Так, если 100 граммов уксуса содержат 6 граммов уксусной кислоты, то речь идёт о 6 %-ном растворе уксусной кислоты (это — столовый уксус).

Электролитическая диссоциация

Всем известно, что металлы проводят электрическим ток. А проводят ли электрический ток растворы? Если бы мы попытались ответить на этот вопрос при помощи опыта, то убедились бы, что раствор сахара не проводит электрический ток, а раствор поваренной соли проводит. Почему? Может быть, исходные вещества — вода или сухой хлорид натрия — электропроводны? Но аналогичный опыт показывает — эти вещества, каждое само по себе, электрический ток проводить не могут.

Для того чтобы объяснить результаты этих опытов и понять смысл явления, необходимо ответить на вопрос: почему вообще некоторые вещества, например металлы, проводят электрический ток? Это происходит потому, что в металлах имеются «свободные» заряженные частицы — электроны. С направленным движением этих заряженных частиц связана электропроводность металлов. Таким образом, если раствор NaCl проводит электрический ток, то, значит, в этом *растворе* тоже образуются какие-то *заряженные частицы*. Если раствор сахара не проводит электрический ток, значит, в растворе сахара заряженных частиц не образуется. Исходя из этого, такие вещества называют:

- NaCl — электролит;
- Сахар — неэлектролит.

Итак: **ЭЛЕКТРОЛИТЫ** — это вещества, растворы (и расплавы) которых проводят электрический ток. А ПОЧЕМУ?

Теперь нам осталось выяснить: откуда в растворе NaCl появились заряженные частицы? Вспомните, какой тип химической связи имеется в кристалле поваренной соли? Ионная связь! То есть связь между *заряженными* частицами — ионами. Значит, хлорид натрия состоит из разноимённо заряженных частиц! Но почему тогда сухой хлорид натрия не проводит электрический ток? Потому что между ионами в кристалле существуют достаточно сильные электростатические взаимодействия. А в воде?

Между ионами соли и молекулами воды возникают довольно значительные силы *электростатического взаимодействия*. В результате молекулы воды «растаскивают» кристалл на «кусочки» (ионы). Будут ли возникать такие взаимодействия в следующих случаях.

Очевидно, нет! В обоих случаях или растворитель (случай I), или вещество (случай II) неполярны, и взаимодействия, притяжение частиц друг к другу, ничтожны.

Вывод. Взаимодействие между веществом и растворителем возможно, если и вещество, и растворитель имеют достаточно *полярные* связи.

Следствием такого взаимодействия является **диссоциация** — распад вещества на **ионы**. При этом образуются положительно заряженные ионы — **катионы** и отрицательно заряженные ионы — **анионы**.

Электролитическая диссоциация — процесс распада электролитов на ионы под действием полярных молекул растворителя (чаще всего — воды).

Вещества, способные в растворах или расплавах распадаться на ионы и, как следствие, проводить в этом состоянии электрический ток, называются **электролитами**.

К **электролитам** относят:

- основания;
- кислоты;
- соли.

Это могут быть как неорганические, так и органические вещества. Правда, большинство *органических* веществ являются неэлектролитами. Это углеводороды (бензин), углеводы (сахар), спирты (глицерин) и другие (см. уроки 17–28 данного самоучителя).

Если проверить электропроводность растворов электролитов одного класса, например кислот, то окажется, что в одном случае лампочка вспыхивает ярко, в другом — еле светится. Если принять во внимание, что концентрация веществ в обоих растворах одинакова, — как можно объяснить наблюдения?

Объяснение одно — в первом случае образуется большее число ионов (заряженных частиц), во втором — меньшее. То есть в первом случае электролитическая диссоциация идёт в значительней степени. Такие электролиты называются **сильными**, и в их растворах *много* ионов или почти нет (а иногда и совсем нет) молекул. Эти вещества построены по ионному типу или содержат сильнополярные ковалентные связи.

К СИЛЬНЫМ электролитам относятся:

- почти все соли;
- кислоты: HCl , HBr , HI , HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 и др.;
- щёлочи (кроме NH_4OH).

Вопрос. Что такое «щёлочь»? (В случае затруднений — см. урок 2.3.)

В растворах *слабых* электролитов много молекул вещества и *мало* ионов; электролитическая диссоциация идёт не полностью.

К *слабым* электролитам относятся:

- вода;
- кислоты: H_2CO_3 , H_2S , H_2SiO_3 , HNO_2 и др.;
- NH_4OH и нерастворимые основания.

Фосфорная и сернистая кислоты — электролиты средней силы.

Силу электролита можно оценить при помощи степени диссоциации α , которая показывает, какая часть растворённых молекул распалась на ионы: где n — число молекул, распавшихся на ионы; N — общее число молекул электролита в растворе.

В *разбавленных* растворах сильных электролитов степень диссоциации $\alpha = 1$ (или близка к этой величине), т. е. молекул практически нет. Для *слабых электролитов* $\alpha < 0,05$, то есть в *разбавленных* растворах слабых электролитов число распавшихся молекул не превышает 5 %. В растворах таких веществ *очень мало ионов* по сравнению с общим числом растворённых молекул электролита.

Обратите внимание, что в обоих случаях речь идёт о *разбавленных* растворах, поскольку α зависит от разбавления: в концентрированном растворе даже очень сильного электролита очень мало молекул растворителя. А именно молекулы растворителя являются *причиной* диссоциации.

Как же происходит электролитическая диссоциация?

СОЛИ *диссоциируют на катион металла (или аммония) и анион кислотного остатка*. При составлении таких уравнений следует учитывать правила, которые необходимо **запомнить**:

1. **Заряд иона совпадает по величине с валентностью данного атома (группы атомов);**
2. **Число катионов и анионов может быть различным, но суммарный положительный заряд катионов равен суммарному отрицательному заряду анионов. Раствор остается электронейтральным!**

Поскольку отрыв катиона от двухзарядного аниона в высшей степени затруднён (более реальным кажется обратный процесс), то последний процесс практически не происходит. Поэтому по первой стадии H_3PO_4 диссоциирует как сильная кислота, а по последней — как очень слабая, причём в растворе фосфорной кислоты фосфат-ионов PO_4^{3-} **практически нет**.

В целом, *сила кислоты определяется*:

- её составом;
- степенью окисления центрального атома (чем она больше, тем сильнее кислота);

- стадией диссоциации её.

Ионно-молекулярные уравнения реакций

Из вышеизложенного следует, что в растворах большинства неорганических веществ, наряду с молекулами, находится значительное число ионов. В таком случае уравнения реакций, которые показывают состав *молекул* реагирующих веществ, весьма условны. Более точно отражают состав реагирующих частиц *ионно-молекулярные уравнения*.

Для того чтобы составить ионно-молекулярное уравнение реакции, нужно записать в виде **ИОНОВ** химические формулы:

- **сильных и одновременно**
- **растворимых** электролитов.

Состав всех *остальных* веществ изображается в виде *молекул*.

На практике, при составлении таких уравнений рекомендуется следовать следующему **алгоритму**:

1. Определить *силу* реагирующих электролитов:
2. Для **сильных** электролитов определить **растворимость** (по таблице растворимости):
3. Формулы **сильных и одновременно растворимых** электролитов записать в виде **ионов**, остальные формулы **НЕ ИЗМЕНЯТЬ!**
4. Одинаковые ионы «вычеркиваем», так как они не участвуют в реакции (не изменили ни состава, ни заряда), получаем краткое *ионно-молекулярное уравнение*:

Краткое ионно-молекулярное уравнение показывает:

- что реакция возможна;
- что в результате реакции образуется *осадок* (CuS);
- какие ионы или молекулы должны участвовать в аналогичном процессе.

Для того, чтобы переписать краткое ионно-молекулярное уравнение в молекулярном виде, необходимо вместо:

- ионов H^+ написать формулу **сильной кислоты**;
- ионов OH^- написать формулу **щёлочи**;
- остальных ионов написать формулу **растворимой соли**.

Например, для того чтобы осуществить процесс:

вместо нитрата меди можно взять *любую растворимую соль меди* (II), так как она при электролитической диссоциации посылает в раствор ион меди, а анион соли в реакции не участвует:

При составлении ионно-молекулярных уравнений может получиться так, что *все частицы* будут вычеркнуты, так как не изменят ни состава, ни заряда. В этом случае говорят, что реакция в растворе **не идёт**. В принципе, можно заранее предсказать возможность такого процесса: реакция ионного обмена в растворе **возможна**, если происходит связывание ионов, т. е. образуется **осадок, газ, слабый электролит или ион нового состава**.

Понятие о pH (водородном показателе)

Вода — очень слабый электролит: при обычных условиях лишь одна молекула воды из 10 000 000 распадается на ионы:

Это уравнение показывает, что при диссоциации 1 моль молекул воды образуется 1 моль ионов водорода H^+ и 1 моль гидроксид-анионов OH^- . Другими словами: в чистой воде концентрация ионов водорода равна концентрации гидроксид-анионов:

Здесь: $[\text{H}^+]$ — равновесная концентрация ионов водорода, моль/л; $[\text{OH}^-]$ — равновесная концентрация гидроксид-анионов, моль/л.

Такой раствор (среда) называется «нейтральный».

Характер среды — кислый, нейтральный — можно оценить количественно при помощи **pH** («пэ-аш»). Водородный показатель pH равен логарифму концентрации ионов водорода, взятому с обратным знаком*:

* Логарифм (lg) — это величина, равная показателю степени при основании 10. Например: $\lg 100 = \lg 10^2 = 2$.

Поэтому в случае чистой воды **pH = 7**.

Раствор, у которого **pH = 7**, называется **нейтральным**.

Если к чистой воде добавили кислоту, то увеличили концентрацию ионов водорода. Теперь эта концентрация составит, например 10^{-6} моль/л или 10^{-2} моль/л.

Такая среда (раствор) называется «**кислая**», или «кислотная». Причём в первом случае (pH = 6) среда считается **слабокислой**, а во втором (pH = 2) — **сильнокислой**, т. е. в любом случае **pH < 7**. Значение pH можно измерять и с большей точностью (например, pH = 5,36).

pH < 7, среда кислая.

При добавлении *щёлочи* увеличивается концентрация ионов OH^- , и одновременно уменьшается концентрация ионов H^+ . Дело в том, что для любого водного раствора

Поэтому, если концентрация ионов OH^- составит 10^{-3} , то $[\text{H}^+] = 10^{-11}$, т. е.

pH > 7, среда щелочная.

Определить реакцию среды конкретного раствора можно при помощи *индикаторов*.

Индикаторы — это вещества, которые изменяют свой цвет в присутствии избытка ионов H^+ или OH^- .

Ионы H^+ или OH^- действуют на молекулу индикатора, и индикатор меняет цвет по-разному в зависимости от реакции среды и вида самого индикатора (табл. 7).

Окраска индикаторов изменяется в растворах, которые содержат *избыток* одного из этих ионов. Ионы H^+ или OH^- могут образовываться в ходе *диссоциации* некоторых соединений.

Вопрос. Какие вещества при диссоциации образуют ионы H^+ или OH^- ?

Эти ионы могут образовываться при диссоциации растворимых кислот, оснований, некоторых кислых и основных солей. Например, дигидрофосфат натрия образует при диссоциации ионы водорода, а гидрофосфат натрия — нет. Дело в том, что *кислые* соли могут диссоциировать ступенчато, если полученный на первой стадии анион соответствует сильному электролиту:

остаток слабого электролита → диссоциация не идёт;

остаток сильного электролита → диссоциация идёт:

Образуются ионы H^+ , возникает кислая среда.

Кроме того, ионы H^+ или OH^- могут образовываться в ходе *взаимодействия* некоторых *веществ с водой*. Например, с водой могут взаимодействовать активные металлы, кислотные и основные оксиды.

Гидролиз солей

Попробуйте ответить на вопрос: изменится ли окраска лакмуса в растворе серной кислоты? гидроксида натрия? сульфата натрия? карбоната натрия? В первых двух случаях можно уверенно сказать «да», так как при диссоциации образуются:

ионы водорода (уравнение 1) или гидроксид-анионы (уравнение 2), а индикаторы *реагируют* именно на **избыток ионов H^+ или OH^-** . Но при диссоциации упомянутых солей:

ионы H^+ и OH^- не образуются! Тем не менее раствор карбоната натрия изменяет окраску индикатора, а сульфата натрия — нет! Почему? Видимо, причина в том, что ионы карбоната натрия вступают в какую-то реакцию с молекулами воды, ведь только из молекулы воды может образоваться избыток H^+ или OH^- .

Гидролиз солей — это процесс взаимодействия ионов соли с молекулами воды, в результате чего изменяется pH раствора.

Какой ион карбоната натрия реагирует с водой? Предположим, что оба. Тогда в растворе происходят процессы:

Вспомните, что такое «сильный электролит», «слабый электролит», и ответьте на вопрос: какой из этих процессов (А или Б) НЕВОЗМОЖЕН в растворе?

Очевидно, невозможен процесс (А), так как *молекул сильного* электролита NaOH в растворе **НЕТ**, есть только **ионы Na^+ и OH^-** , другими словами, **связывания ионов не происходит**.

И действительно, в растворе карбоната натрия лакмус становится синим. Почему именно карбонат-анион вступает в реакцию гидролиза? Потому что это ион, соответствующий **СЛАБОМУ** электролиту и в результате его взаимодействия с водой образуется **СЛАБЫЙ** электролит (вспомните условия протекания ионных процессов).

Вывод. Гидролизу подвергаются соли, содержащие остаток слабого электролита.

Например:

Алгоритм составления уравнений реакции гидролиза:

1. Определить какие электролиты образуют соль, отметить их *силу*;
2. Составить уравнение диссоциации соли, подчеркнуть ион, соответствующий *слабому* электролиту;
3. Для *иона слабого электролита* составить уравнение реакции взаимодействия с *одной* молекулой воды (уравнение гидролиза):
 - a. из молекулы воды притягивается *противоположно заряженный* ион, в данном случае OH^-
 - b. сумма зарядов до и после реакции равна:

4. Определить реакцию среды в образовавшемся растворе: в данном случае образовались ионы H^+ , значит, среда кислая, $\text{pH} < 7$.

Вопрос. Какую окраску будет иметь лакмус в этом растворе?

5. Для того чтобы составить *молекулярное* уравнение реакции гидролиза, следует:

- дописать к каждому иону ионы, которые образуются при диссоциации, с противоположным зарядом (в данном случае ионы Cl^-);
- составить полученные формулы по валентности (валентность = заряду иона!);
- Растворы — это однородная смесь двух или более компонентов. При образовании растворов в результате сольватации происходит дробление растворяемого вещества до молекул или ионов.
- Истинный раствор — это однородная смесь молекул и ионов различных веществ.
- Электролиты это вещества, которые в водных растворах распадаются на ионы (диссоциируют). Уравнения реакций для таких веществ составляют с учётом этого процесса в ионно-молекулярной форме. Реакции ионного обмена, в том числе гидролиз, осуществимы, если происходит связывание ионов, т. е. образуется осадок, газ или слабый электролит.

Литература: [1, 2, 3, 4, 5, 6].

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ ЗНАНИЙ

1. Какие смеси называют растворами?
2. Из каких компонентов состоят растворы?
3. Какие растворы называют насыщенными, ненасыщенными, разбавленными, концентрированными?
4. Может ли разбавленный раствор быть насыщенным?
5. Обязательно ли концентрированный раствор будет насыщенным?
6. Что означает массовая частица?
7. Химическим или физическим является процесс растворения?
8. Какие существуют типы связей?
9. Почему вода является полярным растворителем?
10. Чем отличаются истинные растворы от дисперсных систем?
11. Где в жизни вы встречались с растворами?
12. Какие смеси называют растворами?
3. Из каких компонентов состоят растворы?
4. Какие растворы называют насыщенными, ненасыщенными, разбавленными, концентрированными?
5. Может ли разбавленный раствор быть насыщенным?
6. Обязательно ли концентрированный раствор будет насыщенным?
7. Что означает массовая частица?
8. Химическим или физическим является процесс растворения?

Лекция 17. Тема: ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ.

Цель: систематизировать знания о классификации химических реакций в свете электронной теории; научить объяснять основные понятия ОВР; дать классификацию ОВР; дать представление о методе электронного баланса в составлении ОВР; совершенствовать умение отражать сущность ОВР методом электронного баланса, закрепляя понятия процессов окисления, восстановления; закрепить понятие "окислитель", "восстановитель"; совершенствовать умения и навыки в составлении ОВР методом электронного баланса, дать представление о составлении ОВР подстрочным и электронно-ионным методом.

Количество часов: 1 час.

План

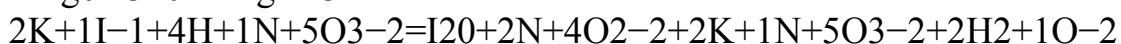
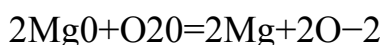
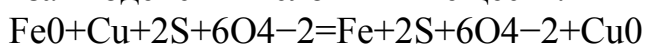
1. Окислительно-восстановительные реакции.
2. Химические источники тока.
3. Электролиз расплавов и водных растворов электролитов.

Ключевые понятия и термины: химические реакции, реакции соединения, разложения, замещения, обмена; электроотрицательность, валентность, степень окисления, заряд атома, окисление, восстановление, окислительно-восстановительные реакции, прием и потеря электронов, окислитель, восстановитель, метод электронного баланса, электрохимические процессы, стандартный электродный потенциал металла, потенциалы газовых электродов, потенциалы окислительно-восстановительных электродов.

Окислительно -восстановительные реакции (ОВР) - реакции, протекающие с изменением степени окисления одного или нескольких элементов.

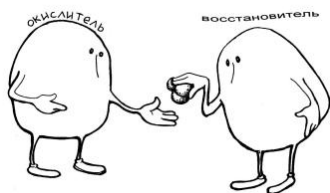
Окислительно-восстановительные реакции играют важную роль в природе и технике. Фотосинтез, дыхание, брожение, накопление энергии в клетках сопровождаются переносом электронов. Разделяя процессы окисления и восстановления, удается превращать энергию химических реакций в электрическую. Этот принцип лежит в основе работы гальванических элементов и аккумуляторов.

К числу ОВР принадлежат все реакции между простыми и сложными веществами, между двумя простыми веществами, а также некоторые случаи взаимодействия сложных веществ:



При окислительно-восстановительных реакциях происходит переход электронов от одних атомов к другим.

Определение



Атом, отдающий электрон, то есть повышающий свою степень окисления, называют **восстановителем**, а атом, принимающий электрон (его степень окисления понижается) – **окислителем**.

Часто термины окислитель и восстановитель переносят и на вещества, в состав которых входят соответствующие атомы. В результате реакции окислитель восстанавливается, а восстановитель окисляется.

Определение

Процесс отдачи атомом электронов называется **окислением**, а процесс принятия атомом электронов - **восстановлением**.

Запомни! Нельзя путать название процесса передачи электронов с функцией атома, которую он проявляет в этом процессе.

Восстановителем может быть атом элемента, а восстановление - это процесс принятия электронов.



О_кислитель	ВВ_осстановитель
ВВ_зял электроны	О_тдал электроны
ВВ_осстановился	О_кислился
$S+6+2e^- \rightarrow S+4$	$S-2-2e^- \rightarrow S0$

степень окисления ↓	степень окисления ↑
процесс восстановления	процесс окисления
Типичные окислители:	Типичные восстановители:
<ul style="list-style-type: none"> • простые вещества - неметаллы (O₂, Cl₂, Br₂ и др.) • соединения, содержащие элемент в высшей степени окисления (H₂SO₄, HNO₃, K₂Cr₂O₇, KMnO₄ и др.) 	<ul style="list-style-type: none"> • простые вещества - металлы (Ca, Al, Na, Li и др.) • соединения, содержащие элемент в низшей степени окисления (H₂S, NH₃, CrSO₄, CO, SnCl₂, FeCl₂, CuCl и др.)

Есть ряд мнемонических правил, которые позволяют лучше запомнить разницу между этими понятиями:

1. По первым буквам слов можно составить следующие сокращения:

ОВВ: окислитель - взял e⁻ - восстановился

ВОО: восстановитель - отдал - окислился



2. Или использовать словосочетание "окислитель-грабитель".

2.

3. 3. Запомнить стихотворение:

Восстановитель — это тот, кто электроны отдает.

Сам отдает грабителю, злодею-окислителю.

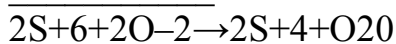
Отдает — окисляется, сам восстановителем является.

КЛАССИФИКАЦИЯ ОВР

Определение

Окислительно-восстановительные реакции в которых окислитель и восстановитель входят в состав разных соединений называют **межмолекулярными**, а ОВР, в которых и окислитель, и восстановитель входят в состав одного и того же соединения - **внутримолекулярными**.

К числу внутримолекулярных принадлежат реакции термического разложения некоторых веществ, например, сульфата меди(II):



Внутримолекулярные ОВР, в свою очередь, также делятся на два типа: реакции *диспропорционирования* и *сопропорционирования*.

Определение

Внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции, в которых окислителем и восстановителем является один и тот же элемент, который в начале реакции находится в одной степени окисления, называют **диспропорционированием**.

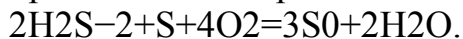
К числу таких реакций принадлежит, например, разложение пероксида водорода на воду и кислород.



Определение

Внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции, в результате которых атомы одного и того же элемента, находящиеся в разных степенях окисления, приобретают одну промежуточную, называют **сопропорционированием**.

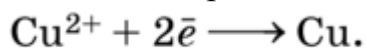
Примером служит взаимодействие сернистого газа с сероводородом, приводящее к образованию серы:



Электрохимическими называют процессы, протекающие на границе раздела двух фаз, с участием заряженных частиц (ионов и электронов). Примером таких процессов является граница раздела между металлом и раствором соли, в который погружен этот металл или граница раздела между двумя различными металлами.

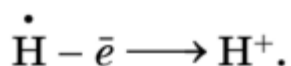
При соприкосновении двух химически или физически разнородных материалов между ними возникает разность потенциалов. Наибольший интерес представляют контакты между металлами и растворами соли металла. Чтобы понять природу возникновения разности потенциалов необходимо рассмотреть наиболее простой случай: металлическую пластину, погруженную в воду. Под действием полярных молекул воды катионы металла гидратируются на поверхности металлической пластины (твёрдая фаза), а затем мигрируют в воду (жидкая фаза). Металлическая пластина при

катионы из раствора своей соли и приобретают положительный заряд. Подобным образом ведёт себя медь.



Разность потенциалов между пластиной металла и раствором его соли называется электродным потенциалом. Электродом в электрохимии принято называть систему, состоящую из токопроводящего вещества (металл, графит, различные соединения) и раствора (или расплава) электролита, в который погружено вещество. Абсолютное значение электродного потенциала измерить непосредственно нельзя. Однако легко измерить разность электродных потенциалов, которая возникает в системе, состоящей из пары электродов, и таким образом, можно лишь сравнивать потенциалы различных электродов друг с другом. Каждая из двух составляющих пару называется полуэлементом. Было условлено определять электродные потенциалы металлов по отношению к стандартному водородному электроду, потенциал которого принят равным за ноль.

Водородный электрод представляет собой платиновую пластину, которая погружена в раствор кислоты, через который пропускается газообразный водород. Водород на поверхности платины диссоциирует на атомы, которые ионизируются по следующей схеме:



В результате такая платиновая пластина приобретает способность обмениваться с раствором ионами водорода и таким образом возникает разность потенциалов на границе двух фаз (платина/раствор кислоты). Для измерения электродных потенциалов собирают цепь, состоящую из исследуемого электрода и стандартного водородного электрода. Металлические пластины (платина и исследуемый металл) соединяют между собой через вольтметр проводником, а растворы электролитов, в которые погружены металлы, соединяют стеклянной трубкой, заполненной электролитом (например KCl). Эта стеклянная трубка с электролитом называется солевым (электролитическим) мостиком, который обеспечивает ионную проводимость и необходим для замыкания цепи между электродами. Такую цепь называют гальваническим элементом (рис. 7).

Электрохимическую цепь изображена на схеме 6:

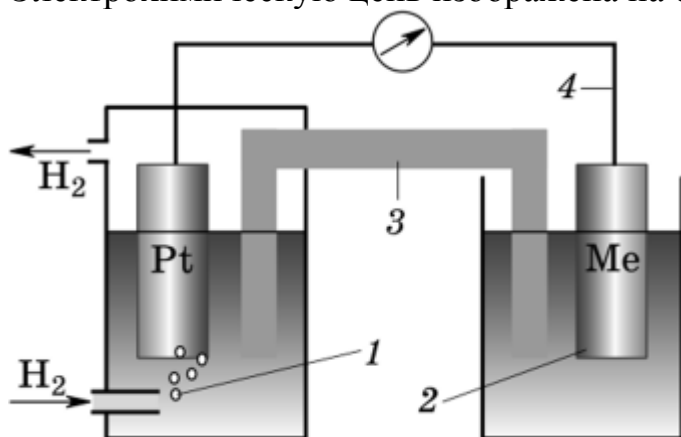


Рис. 7. Схема гальванического элемента со стандартным водородным электродом: 1 — стандартный водородный электрод (первый полуэлемент); 2 — исследуемый электрод (второй полуэлемент); 3 — солевой мостик; 4 — проводник с вольтметром

Схема 6



где Me — металл, из которого состоит исследуемый электрод, n — численный заряд иона металла.

Первые исследования взаимосвязи химических и электрических явлений относятся ко второй половине XVIII в. Однако первый гальванический элемент появился на рубеже XVIII и XIX в. в результате работ Л. Гальвани и А. Вольта. Но последние археологические раскопки в Багдаде (Ирак) привели к сенсационному открытию: первый гальванический элемент появился за 1700—1800 лет до н. э. Этот прибор состоял из медной трубки и вставленного в неё железного стержня, которые были погружены в стеклянный сосуд. Спустя более чем 3700 лет в растворе уксусной или винной кислоты прибор показал напряжение в 1 вольт. Однако достоверно не известно использовался ли этот прибор как источник энергии или в медицинских и ритуальных целях.

Разность потенциалов двух, соединённых между собой электродов, равна электродвижущей силе (э. д. с). Таким образом, за электродный потенциал (E) принимают электродвижущую силу цепи, которая составлена из двух полу-элементов: стандартного водородного и исследуемого электродов. За стандартный электродный потенциал принимают э. д. с. цепи, составленной из стандартного водородного электрода, раствор которого содержит ионы водорода в концентрации 1 моль/л и водород под давлением $1 \cdot 10^5$ Па, а также из исследуемого электрода с концентрацией соли изучаемого металла 1 моль/л при температуре 25 °С. Стандартный электродный потенциал обозначают буквой E° . Единицей измерения стандартного электродного потенциала является вольт (В). Металлы, расположенные в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов, образуют ряд стандартных электродных потенциалов (ряд напряжений металлов). В таблице 8 приведены стандартные электродные потенциалы для некоторых металлов.

Электрохимический ряд напряжений металлов (ряд стандартных электродных потенциалов)

Таблица 8

Восстановленная форма	Окисленная форма	Потенциал	Восстановленная форма	Окисленная форма	Потенциал
Li	Li ⁺	-3,04	Ni	Ni ²⁺	-0,25
K	K ⁺	-2,97	Sn	Sn ²⁺	-0,14
Ca	Ca ²⁺	-2,87	Pb	Pb ²⁺	-0,13
Na	Na ⁺	-2,71	H ₂	2H ⁺	0,0
Mg	Mg ²⁺	-2,37	Cu	Cu ²⁺	0,34
Al	Al ³⁺	-1,66	Hg	Hg ²⁺	0,79
Mn	Mn ²⁺	-1,18	Ag	Ag ⁺	0,80
Zn	Zn ²⁺	-0,76	Pt	Pt ²⁺	1,2
Cr	Cr ³⁺	-0,74	Au	Au ³⁺	1,5
Fe	Fe ²⁺	-0,44			

Электрохимический ряд напряжения металлов характеризует химическую активность металлов в окислительно-восстановительных реакциях в водной среде.

Чем меньше алгебраическая величина потенциала, тем больше восстановительная способность этого металла и тем ниже окислительная способность его ионов.

Li — самый сильный восстановитель,

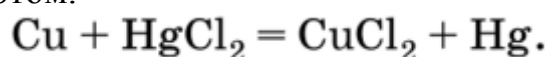
Аи — самый слабый восстановитель,

Li⁺ — самый слабый окислитель,

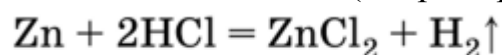
Аи³⁺ — самый сильный окислитель.

Электрохимический ряд напряжений металлов позволяет судить о возможности протекания следующих процессов.

1. Металл с более отрицательным потенциалом может вытеснять металл с менее отрицательным потенциалом из растворов его солей, растворяясь при этом.



2. Все металлы, имеющие отрицательные потенциалы (стоят в ряду до водорода), вытесняют водород из разбавленных кислот (например, HCl,



H₂SO₄) и при этом растворяются в них.

- 3. Ряд напряжений металлов позволяет судить, какой из катионов будет разряжаться на катоде при электролизе.

- 4. Электрохимический ряд напряжений даёт возможность определить, какой из металлов будет разрушаться при контакте этих металлов (разрушается тот, который имеет наибольший отрицательный потенциал). В системе Zn/Fe разрушается цинк (защита цинком железа).

Электрохимическими называют процессы, протекающие на границе раздела двух фаз, с участием заряженных частиц (ионов и электронов). Примером таких процессов является граница раздела между металлом и раствором соли, в который погружен этот металл или граница раздела между двумя различными металлами.

При соприкосновении двух химически или физически разнородных материалов между ними возникает разность потенциалов. Наибольший интерес представляют контакты между металлами и растворами соли металла. Чтобы понять природу возникновения разности потенциалов необходимо рассмотреть наиболее простой случай: металлическую пластину, погруженную в воду. Под действием полярных молекул воды катионы металла гидратируются на поверхности металлической пластины (твёрдая фаза), а затем мигрируют в воду (жидкая фаза). Металлическая пластина при

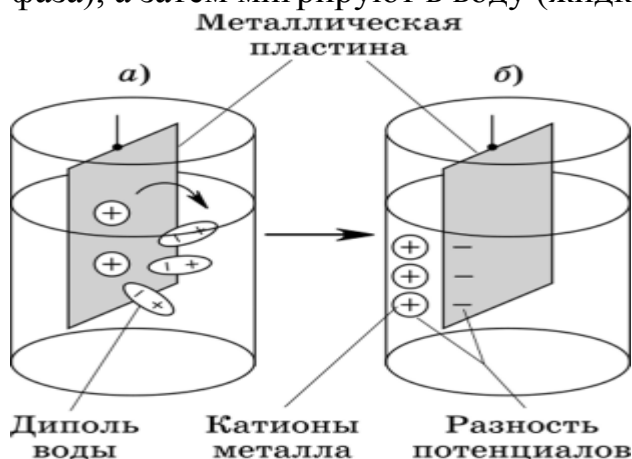


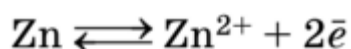
Рис. 6. Возникновение разности потенциалов на границе металл—вода

этом приобретает отрицательный заряд. Напомним, что в узлах кристаллической решётки металла лежат катионы металла, окружённые электронным газом. При этом близлежащий слой воды за счёт катионов металла приобретает положительный заряд (рис. 6).

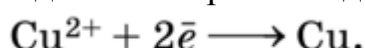
Таким образом, на границе раздела двух фаз (твёрдое вещество — вода) возникает разность потенциалов. Чем дольше протекает процесс, тем больше становится заряд как металла, так и воды. Однако благодаря электростатическому притяжению катионов раствора и электронов металла на границе раздела фаз возникает двойной электрический слой, который препятствует дальнейшей миграции катионов металла в раствор. Между металлом и раствором устанавливается динамическое равновесие.



Например,



Состояние этого равновесия зависит от природы металла, концентрации его катионов в растворе, от температуры и давления. Поэтому при погружении металла не в воду, а в раствор его соли равновесие смещается влево, т. е. часть катионов переходит в металл. Чем выше концентрация соли металла в растворе, тем интенсивней протекает этот процесс. Металлы в силу своей различной активности по-разному посылают ионы в раствор. Активные металлы, катионы которых обладают хорошей способностью переходить в раствор, будут заряжаться отрицательно даже в растворе своей соли. У менее активных металлов катионы хуже поступают в раствор своей соли, и пластина приобретает небольшой отрицательный заряд. Наименее активные металлы не только не отдают свои катионы в раствор, но и принимают катионы из раствора своей соли и приобретают положительный заряд. Подобным образом ведёт себя медь.



Разность потенциалов между пластиной металла и раствором его соли называется электродным потенциалом. Электродом в электрохимии принято называть систему, состоящую из токопроводящего вещества (металл, графит, различные соединения) и раствора (или расплава) электролита, в который погружено вещество. Абсолютное значение электродного потенциала измерить непосредственно нельзя. Однако легко измерить разность электродных потенциалов, которая возникает в системе, состоящей из пары электродов, и таким образом, можно лишь сравнивать потенциалы различных электродов друг с другом. Каждая из двух составляющих пару называется полуэлементом. Было условлено определять электродные потенциалы металлов по отношению к стандартному водородному электроду, потенциал которого принят равным за ноль.

Водородный электрод представляет собой платиновую пластину, которая погружена в раствор кислоты, через который пропускается газообразный водород. Водород на поверхности платины диссоциирует на атомы, которые ионизируются по следующей схеме:



В результате такая платиновая пластина приобретает способность обмениваться с раствором ионами водорода и таким образом возникает разность потенциалов на границе двух фаз (платина/раствор кислоты). Для измерения электродных потенциалов собирают цепь, состоящую из исследуемого электрода и стандартного водородного электрода.

Металлические пластины (платина и исследуемый металл) соединяют между собой через вольтметр проводником, а растворы электролитов, в которые погружены металлы, соединяют стеклянной трубкой, заполненной электролитом (например KCl). Эта стеклянная трубка с электролитом называется солевым (электролитическим) мостиком, который обеспечивает ионную проводимость и необходим для замыкания цепи между электродами. Такую цепь называют гальваническим элементом (рис. 7). Электрохимическую цепь изображена на схеме 6:

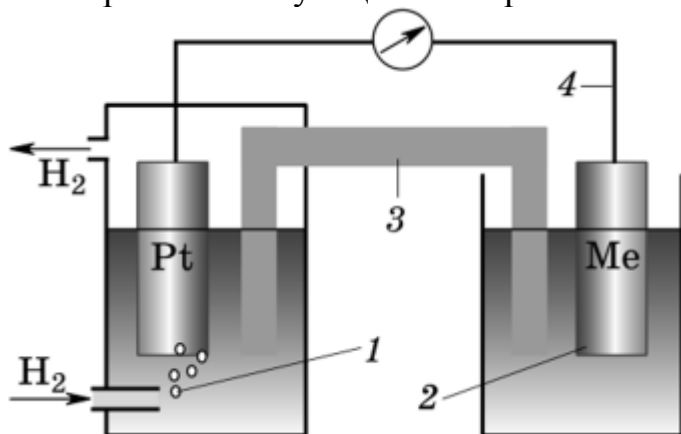


Рис. 7. Схема гальванического элемента со стандартным водородным электродом: 1 — стандартный водородный электрод (первый полуэлемент); 2 — исследуемый электрод (второй полуэлемент); 3 — солевой мостик; 4 — проводник с вольтметром

Схема 6



где Me — металл, из которого состоит исследуемый электрод, n — численный заряд иона металла.

Первые исследования взаимосвязи химических и электрических явлений относятся ко второй половине XVIII в. Однако первый гальванический элемент появился на рубеже XVIII и XIX в. в результате работ Л. Гальвани и А. Вольта. Но последние археологические раскопки в Багдаде (Ирак) привели к сенсационному открытию: первый гальванический элемент появился за 1700—1800 лет до н. э. Этот прибор состоял из медной трубки и вставленного в неё железного стержня, которые были погружены в стеклянный сосуд. Спустя более чем 3700 лет в растворе уксусной или винной кислоты прибор показал напряжение в 1 вольт. Однако достоверно не

известно использовался ли этот прибор как источник энергии или в медицинских и ритуальных целях.

Разность потенциалов двух, соединённых между собой электродов, равна электродвижущей силе (э. д. с). Таким образом, за электродный потенциал (E) принимают электродвижущую силу цепи, которая составлена из двух полу- элементов: стандартного водородного и исследуемого электродов. За стандартный электродный потенциал принимают э. д. с. цепи, составленной из стандартного водородного электрода, раствор которого содержит ионы водорода в концентрации 1 моль/л и водород под давлением $1 \cdot 10^5$ Па, а также из исследуемого электрода с концентрацией соли изучаемого металла 1 моль/л при температуре 25 °С. Стандартный электродный потенциал обозначают буквой E° . Единицей измерения стандартного электродного потенциала является вольт (В). Металлы, расположенные в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов, образуют ряд стандартных электродных потенциалов (ряд напряжений металлов). В таблице 8 приведены стандартные электродные потенциалы для некоторых металлов.

Электрохимический ряд напряжений металлов (ряд стандартных электродных потенциалов)

Таблица 8

Восстановленная форма	Окисленная форма	Потенциал	Восстановленная форма	Окисленная форма	Потенциал
Li	Li^+	-3,04	Ni	Ni^{2+}	-0,25
K	K^+	-2,97	Sn	Sn^{2+}	-0,14
Ca	Ca^{2+}	-2,87	Pb	Pb^{2+}	-0,13
Na	Na^+	-2,71	H_2	2H^+	0,0
Mg	Mg^{2+}	-2,37	Cu	Cu^{2+}	0,34
Al	Al^{3+}	-1,66	Hg	Hg^{2+}	0,79
Mn	Mn^{2+}	-1,18	Ag	Ag^+	0,80
Zn	Zn^{2+}	-0,76	Pt	Pt^{2+}	1,2
Cr	Cr^{3+}	-0,74	Au	Au^{3+}	1,5
Fe	Fe^{2+}	-0,44			

Электрохимический ряд напряжения металлов характеризует химическую активность металлов в окислительно-восстановительных реакциях в водной среде.

Чем меньше алгебраическая величина потенциала, тем больше восстановительная способность этого металла и тем ниже окислительная способность его ионов.

Li — самый сильный восстановитель,

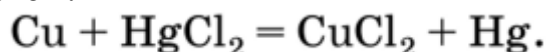
Аи — самый слабый восстановитель,

Li⁺ — самый слабый окислитель,

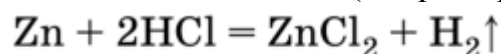
Аи³⁺ — самый сильный окислитель.

Электрохимический ряд напряжений металлов позволяет судить о возможности протекания следующих процессов.

1. Металл с более отрицательным потенциалом может вытеснять металл с менее отрицательным потенциалом из растворов его солей, растворяясь при этом.



2. Все металлы, имеющие отрицательные потенциалы (стоят в ряду до водорода), вытесняют водород из разбавленных кислот (например, HCl,



H₂SO₄) и при этом растворяются в них.

- 3. Ряд напряжений металлов позволяет судить, какой из катионов будет разряжаться на катоде при электролизе.
- 4. Электрохимический ряд напряжений даёт возможность определить, какой из металлов будет разрушаться при контакте этих металлов (разрушается тот, который имеет наибольший отрицательный потенциал). В системе Zn/Fe разрушается цинк (защита цинком железа).

Литература: [1, 2, 3, 4, 5, 6].

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ ЗНАНИЙ

1. Какие вам известны типы химических реакций?
2. Какие реакции принадлежат к окислительно-восстановительным?
3. Какие процессы называются окислительно-восстановительными?
4. Какие вещества называют окислителями, восстановителями?
5. В чем состоит основной принцип составления электронного баланса?
6. Всегда ли элементы бывают только окислителем? только восстановителем?
7. Существуют ли такие вещества, которые могут быть только восстановителем? только окислителем?

Лекция 18. Тема: КЛАССИФИКАЦИЯ ВЕЩЕСТВ. ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ.

Цель: обобщить и закрепить знания о классификации неорганических веществ; научить на основании состава молекулы вещества правильно

называть вещества; рассмотреть взаимосвязь и взаимообусловленность состава, строения и свойства вещества; дать представление о значении неорганических веществ в повседневной жизни; дать понятие комплексного соединения; обобщить и закрепить теоретические знания о строении атомов металлов, степенях окисления, химической связи, особенностях физических свойств металлов; обобщить, систематизировать и углубить знания о химических свойствах металлов, применяя при этом знания строения атомов металлов, их восстановительной способности согласно ряду напряжения металлов, научить правильно составлять уравнения химических реакций, подтверждающих свойства металлов; научить составлять формулы оксидов и гидроксидов металлов, сравнивать их свойства, учитывая положения в ПСХЭ Д.И. Менделеева, степени окисления и радиусы ионов; закрепить знания особенностей свойств оксидов и гидроксидов, образованных металлами побочных подгрупп; дать представление о длиннопериодной периодической системе и появления укороченной; повторить и расширить представления о коррозии, ее видах, механизмах; закрепить знание способов защиты металлов от коррозии; объяснить понятие "руды"; познакомить с коллекцией руд; выяснить, встречаются ли они на территории региона проживания, лабораторным опытом научить определять железняки, работать с картой региона проживания; дать понятия "металлургия"; рассказать о развитии металлургической промышленности региона проживания; познакомить с рудами металлов, которые встречаются в природе, разбирать основные способы получения металлов: пирометаллургию, гидрометаллургию, электрометаллургию; элементарно рассматривать пирометаллургию, гидрометаллургию; закрепить умения составлять ОВР; давать общее представление о сплавах; проводить лабораторный опыт - знакомит со сплавами металлов; давать представление об применении сплавов в различных областях жизни человека; дать представление об электрическом токе в растворах и расплавах электролитов; знакомит с законами Фарадея, обучает решать расчетные задачи на законы Фарадея, экспериментально проводить электролиз раствора сульфата меди (II); рассказать о применении сплавов в медицине; рассказать об охране окружающей среды, готовить рефераты-сообщения; научить составлять краткие сообщения, опираясь на основные характеристики металлов главных подгрупп, работая с дополнительной научно-познавательной литературой, расширить теоретические знания изучаемого материала и кругозор; обобщить сведения об особенностях строения атомов неметаллов; научить определять степени окисления; закрепить знание особенностей строения, физических и химических свойств простых веществ - неметаллов; закрепить умение составлять уравнения химических реакций, характеризующих свойства неметаллов; научить правильно составлять формулы соединений неметаллов: оксидов, соответствующих им гидроксидов, водородных соединений, учитывая их возможные С.О.А., а также описывать их свойства и изменение в зависимости от строения атома, положения в ПСХЭ Д.И. Менделеева; научить составлять краткие сообщения, опираясь на основные

характеристики неметаллов, работая с дополнительной научно-познавательной литературой; расширить теоретические знания изучаемого материала и кругозор; закрепить знания о классификации и номенклатуре; химических свойствах оксидов, научить составлять уравнения реакций, подтверждающих эти свойства; закрепить навыки решения расчетных задач по химическим уравнениям и по формуле; обобщить, закрепить знания о классификации, номенклатуре, физических и химических свойствах кислот; органических и неорганических кислот; научить объяснять общность химических свойств неорганических и органических кислот и правильно составлять уравнения реакций в молекулярном и ионном виде; закрепить знания общих химических свойств кислот; дать представление о специфических свойствах неорганических и органических кислот; научить правильно составлять уравнения реакций, подтверждающие особые свойства неорганических и органических кислот; закрепить знания о классификации, номенклатуре, физических и химических свойствах, строении оснований: органических и неорганических; химических свойствах оснований; научить правильно составлять уравнения реакций, подтверждающие химические свойства оснований; обобщить и закрепить положения теории строения органических соединений о взаимном влиянии атомов и групп атомов; закрепить знания понятия "амфотерность", научить объяснять амфотерные свойства неорганических и органических соединений и составлять уравнения химических реакций; закрепить знание о комплексообразовании; сделать выводы об относительности понятий "кислота" и "основание"; совершенствовать практические умения и навыки выполнения химического эксперимента, соблюдая правила ОТ и ТБ; закрепить знания понятий "генетический ряд" и "генетическая связь"; научить характеризовать взаимосвязь между основными классами веществ органической и неорганической химии и правильно составлять схемы превращений и решать их; дать представление о единстве органических и неорганических веществ, об их взаимосвязи.

Количество часов: 1 час.

План

1. Классификация неорганических веществ.
2. Металлы.
3. Коррозия металлов.
4. Общие способы получения металлов.
5. Неметаллы.
6. Водородные соединения неметаллов.
7. Оксиды и ангидриды карбоновых кислот.
8. Кислоты органические и неорганические.
9. Основания органические и неорганические.
10. Амфотерные органические и неорганические соединения.
11. Соли.
12. Генетическая связь между классами органических и неорганических соединений.

Ключевые понятия и термины: металлы, металлическая связь, металлическая кристаллическая решетка, электронная оболочка, окислительно-восстановительные реакции, окислитель, восстановитель, химическая активность, электрохимический ряд напряжений, электролиз, методы получения металлов, сплавы, химические свойства, методы получения металлов, коррозия, электрохимическая активность металлов, чугун, сталь, доменное производство, кислородно-конвертерный метод, мартеновское производство, электрохимическое производство стали, применение сплавов, черные и цветные металлы, физические свойства металлов, аллотропия, аллотропные видоизменения (модификации), физические свойства неметаллов, количество вещества, постоянная Авогадро, молярная масса, нормальные условия, молярный, миллимолярный, киломолярный объемы газов; бинарные (двухэлементные) соединения, степень окисления, оксиды, водородные соединения, гидроксид-ион, основания, щелочи, гашеная известь, известковая вода, индикаторы, кислоты, кислотный остаток, кислородсодержащие и бескислородные кислоты, основность, одноосновные, двухосновные и трехосновные кислоты, соли.

Вещество

Каждое вещество обладает набором индивидуальных физико-химических свойств. Наиболее распространенные величины, их характеризующие, — это температура плавления, температура кипения, твердость, электро- и теплопроводность, растворимость, термодинамические характеристики, параметры кристаллической решетки и др.

Классификация веществ

Важно различать индивидуальные вещества и смеси. Чистое (индивидуальное) вещество состоит из частиц одного вида и имеет постоянный состав, который может быть выражен единственной химической формулой. Смесь всегда состоит из двух или более индивидуальных соединений. Например, молоко — раствор, содержащий несколько веществ, а вода — индивидуальное вещество. Если смесь состоит из жидких веществ, ее называют раствором, если из твердых — сплавом.

Типичный пример сплава — материал, из которого сделаны золотые украшения. При этом проба золотого изделия означает массу чистого золота, содержащегося в 1 кг такого изделия. Например, в 1 кг золотого украшения пробой 750 содержится 750 г чистого золота, остальные 250 г — примеси, например медь, железо, палладий и пр.

Пример механической смеси легко приготовить в домашних условиях: нужно взять соль и сахар, мелко их растереть и перемешать. Получится (если перемешали хорошо) однородная смесь двух веществ белого цвета.

ПРОСТЫЕ И СЛОЖНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Отдельные атомы, как правило, неустойчивы, они объединяются друг с другом, образуя молекулы, являющиеся мельчайшими частицами вещества,

обладающие его свойствами. Таким образом, химические элементы входят в состав простых и сложных веществ.

Определение

Простые вещества состоят из атомов только одного химического элемента, а в состав **сложных** веществ входят атомы разных элементов.

Простые вещества могут быть одноатомными, например железо Fe, медь Cu, алюминий Al, а могут быть многоатомными — озон O₃ (молекула состоит из трех атомов кислорода), азот N₂ (молекула состоит из двух атомов азота), белый фосфор P₄ (молекула состоит из четырех атомов фосфора).

Русские названия элементов и простых веществ часто совпадают, что может вызвать путаницу. Так, во фразе, «кислород входит в состав воды» речь идет об атомах кислорода, то есть о химическом элементе, а во фразе «растения на свету выделяют кислород» — о простом веществе кислороде, состоящем из молекул O₂. Химические элементы, то есть определенные виды атомов, способны вступать в химические реакции. Так, свободные атомы кислорода объединяются в молекулы. Но наиболее распространены химические реакции между более сложными частицами — молекулами или ионами.

Простые вещества, в свою очередь, делятся на металлы и неметаллы. Определить, какой элемент относится к металлам, а какой к неметаллам, очень легко: нужно запомнить диагональ в периодической системе бор (B) — астат (At).

В левом нижнем углу находятся металлы, в правом верхнем — неметаллы.

Сложные вещества делятся на неорганические и органические. К органическим веществам в основном относятся соединения углерода с водородом, а также с кислородом, азотом и другими гетероатомами. Подробнее — в разделе «Понятие об органическом веществе».

Более подробная классификация сложных веществ достаточно обширная и выделена в отдельные темы: «Классификация и номенклатура неорганических веществ» и «Классификация органических веществ».

Чем различаются смеси и чистые вещества?

Любое чистое вещество обладает индивидуальным химическим составом, который находит отражение в химической формуле. Чистому веществу соответствует определенный ряд физико-химических характеристик, строго индивидуальных для конкретного вещества. Именно по этим характеристикам (температуре кипения или плавления, электропроводности, показателю преломления и др.) можно идентифицировать чистое вещество.

Смесь же состоит из нескольких чистых веществ, и свойства смеси могут меняться в зависимости от ее количественного состава.

Например, обратите внимание, что вкус воды из-под крана разный в разных городах. Кроме того, в одном городе шампунь и мыло смываются быстро и легко, а в другом городе может возникать ощущение, что мыло смываться не хочет. Это обусловлено разной жесткостью воды, которая вызвана содержанием в ней различных солей кальция, магния и других металлов. Следовательно, вода из-под крана содержит не только индивидуальное

вещество (дистиллированную воду), но и другие вещества (хлорид кальция, карбонат кальция, хлорид магния и т. д.).

Другой пример смеси — молоко. Оно также состоит из нескольких индивидуальных веществ: воды, фосфата кальция, цитрата кальция, белка, жира, сахаров и др.

Приготовление кофе с сахаром — типичный пример приготовления смеси в домашних условиях.

Чистые вещества (индивидуальные) можно также встретить в быту, например алюминиевая ложка, железный гвоздь, медная проволока. В то же время золотое или серебряное украшение не является чистым веществом — украшения всегда производятся из сплава металлов.

СМЕСИ

Определение

Смесь — физико-химическая система, состоящая из нескольких химических соединений.

Смеси делятся на однородные (гомогенные) и неоднородные (гетерогенные).

Определение

Однородными называют такие смеси, частицы в которых нельзя обнаружить ни визуально, ни с помощью оптических приборов, поскольку вещества находятся в раздробленном состоянии на микроуровне.

Определение

Неоднородными называют смеси, в которых частицы можно обнаружить либо визуально, либо с помощью оптических приборов. Причем эти вещества находятся в разных фазовых состояниях (фазах).

Однородные смеси могут находиться в разных агрегатных состояниях:

- жидком — истинные растворы;
- газообразном — газовые смеси;
- твердом — твердые растворы, сплавы.

В природе практически не встречаются чистые вещества, они существуют в виде смесей, то есть имеют примеси. Для изучения свойств чистого вещества его необходимо очистить от примесей, то есть разделить смесь веществ.

Общие химические свойства металлов

В химических реакциях металлы выступают в роли **восстановителей** и повышают степень окисления, превращаясь из простых веществ в катионы.

Химические свойства металлов различаются в зависимости от химической активности металла. По активности в водных растворах металлы расположены в **ряд напряжений**.

В этот ряд, составленный русским химиком Н.Н. Бекетовым, включен также неметалл водород. Активность металлов убывает слева направо:

Запомнить! Металлы, стоящие в ЭХ ряду после водорода, называют неактивными металлами.

Металлы, расположенные в ЭХ ряду до *алюминия* называют сильноактивными или активными металлами.

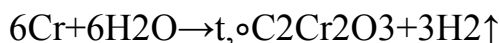
Общие химические свойства металлов

1) Многие металлы вступают в реакцию с типичными **неметаллами** – галогенами, кислородом, серой. При этом образуются соответственно хлориды, оксиды, сульфиды и другие бинарные соединения:

- с азотом некоторые металлы образуют нитриды, реакция практически всегда протекает при нагревании;
- с серой металлы образуют сульфиды – соли сероводородной кислоты;
- с водородом самые активные металлы образуют ионные гидриды (бинарные соединения, в которых водород имеет степень окисления - 1);
- с кислородом большинство металлов образует оксиды – амфотерные и основные. Основным продуктом горения натрия - пероксид Na_2O_2 ; а калий и цезий горят с образованием надпероксидов MeO_2 .

2) Следует обратить внимание на особенности взаимодействия металлов с **водой**.

- *Активные металлы*, находящиеся в ряду активности металлов до Mg (включительно), реагируют с водой с образованием щелочей и водорода: $\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2 \uparrow$
- Активные металлы (например, натрий и литий), взаимодействуют с водой со взрывом.
- *Металлы средней активности* окисляются водой при нагревании до оксида:



- *Неактивные металлы* (Au, Ag, Pt) - не реагируют с водой.

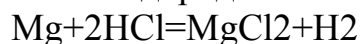
→ [Li.....Mg] $\text{MOH} + \text{H}_2 \uparrow$ активные металлы (до Al)

$\text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow [\text{Al}.....\text{PbMxOy} + \text{H}_2 \uparrow$ среднеактивные металлы (от Al до H), только при нагревании

→ [Bi.....Au] ≠ неактивные металлы (после H)

Более подробно взаимодействие металлов с водой рассмотрено в темах, посвященных химии отдельных групп.

3) С разбавленными **кислотами** реагируют металлы, стоящие в ЭХР до водорода: происходит реакция замещения с образованием соли и газообразного водорода. При этом кислота проявляет окислительные свойства за счет наличия катиона водорода:



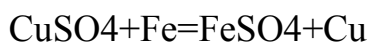
4) Взаимодействие *азотной кислоты* (любой концентрации) и *концентрированной серной кислоты* протекает с образованием других продуктов: кроме соли в этих реакциях образуется продукт восстановления серной (или азотной) кислоты. Подробнее см. тему "Взаимодействие азотной кислоты с металлами и неметаллами."

Запомнить! Все металлы, стоящие в ряду левее водорода, вытесняют его из разбавленных кислот, а металлы, расположенные справа от водорода, с растворами кислот не реагируют (азотная кислота – исключение).

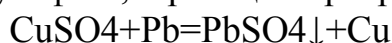
5) Активность металлов также влияет на возможность протекания простого вещества металла с оксидом или солью другого металла. Металл вытесняет из солей менее активные металлы, стоящие правее его в ряду напряжений.

Запомнить! Для протекания реакции между металлом и солью другого требуется, чтобы соли, как вступающие в реакцию, так и образующиеся в ходе нее, были растворимы в воде. Металл вытесняет из соли только более слабый металл.

Например, для вытеснения меди из водного раствора сульфата меди подходит железо,



но не подходят свинец – так как он образует нерастворимый сульфат. Если опустить кусочек свинца в раствор сульфата меди, то с поверхности металла покроется тонким слоем сульфата, и реакция прекратится



Другой пример: цинк легко вытесняет серебро из раствора нитрата серебра, однако реакция цинка со взвесью сульфида серебра, нерастворимого в воде, практически не протекает.

Общие химические свойства металлов обобщены в таблице:

Уравнение реакции	Продукты реакции	Примечания
с простыми веществами - неметаллами		
с кислородом		
$4\text{Li} + \text{O}_2 = 2\text{Li}_2\text{O}$	оксиды O-2	
$2\text{Na} + \text{O}_2 = \text{Na}_2\text{O}_2$	пероксиды (O2)-2	только натрий
$\text{K} + \text{O}_2 = \text{KO}_2$	надпероксиды(O2)-2	надпероксиды при горении образуют K, Rb, Cs
с водородом		
$\text{Ca} + \text{H}_2 = \text{CaH}_2$	гидриды	щелочные металлы 0 при комнатной температуре; остальные металлы - при нагревании

с галогенами		
$2\text{Fe}+3\text{Cl}_2=2\text{Fe}+3\text{Cl}_3$	хлориды и др.	при взаимодействии с хлором и бромом (сильные окислители) железо и хром образуют хлориды в степени окисления +3
с серой		
$\text{Fe}+\text{S}=\text{FeS}$	сульфиды	при взаимодействии с серой и иодом железо приобретает степень окисления +2
с азотом и фосфором		
$3\text{Mg}+\text{N}_2=\text{Mg}_3\text{N}_2$	нитриды	* при комнатной температуре с азотом реагируют только литий и магний
$3\text{Ca}+2\text{P}=\text{Ca}_3\text{P}_2$	фосфиды	
с углеродом		
$4\text{Al}+3\text{C}=\text{Al}_4\text{C}_3$	карбиды	
с водой		
$2\text{Na}+2\text{H}_2\text{O}=2\text{NaOH}+\text{H}_2$	Основание + H ₂	щелочные металлы
$\text{Zn}+\text{H}_2\text{O}=\text{ZnO}+\text{H}_2$	Оксид + H ₂	среднеактивные металлы, при нагревании

$Au, Ag, Pt + H_2O / ne$	не реагируют	неактивные металлы (после H)
с оксидами менее активных металлов		
$2Al + 3ZnO = Al_2O_3 + 2Zn$	др оксид + др. металл	
с солями менее активных металлов		
$Fe + CuSO_4 = Cu + FeSO_4$	Др. соль + др. металл	<ul style="list-style-type: none"> • Более сильный металл вытесняют более слабый из его соли. • Соли, как вступающие в реакцию, так и образующиеся в ходе нее, были растворимы в воде.
$Cu + AlCl_3 \neq$		
с кислотами		
$Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2$ $6Na + 2H_3PO_4 = 2Na_3PO_4 + 3H_2$	Др. соль + водород	Металлы, стоящие в электрохимическом ряду напряжений до H реагируют с разбавленными кислотами (кроме HNO_3)
$Cu + 2H_3PO_4 \neq$		

Получение и применение металлов

Слово "металл" восходит к греческому корню «металлон», означающему «рудник». Действительно, многие металлы встречаются в природе в виде руд, содержащих один или несколько минералов. Минералы, содержащие металлы, называют рудными, а все остальные – пустой породой. Железные руды содержат магнитный железняк – магнетит Fe_3O_4 или красный железняк – гематит Fe_2O_3 , алюминиевые – корунд Al_2O_3 или боксит $AlO(OH)$, медные – медный блеск Cu_2S или медный колчедан $CuFeS_2$. Извлечением металлов из руд занимается особая наука – металлургия.

Металлургия

Определение

Науку о промышленных способах получения металлов из природного сырья называют **металлургией**.

Такое же название носит и отрасль промышленности, занимающаяся добычей и производством металлов. Различают **черную** (производство железа и его сплавов) и **цветную металлургию** (производство всех других металлов, кроме железа).

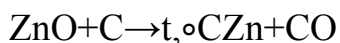
Определение

Пиromеталлургией называют процессы восстановления металлов из руд, проводимые при высоких температурах.

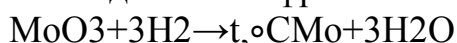
Она включает восстановление оксидов активными металлами (алюминием – алюмотермия, магнием – магнийтермия), углем, водородом. Методами пиromеталлургии получают цинк, олово, свинец, железо, хром, титан, молибден и многие другие металлы.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

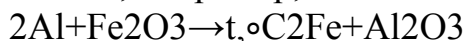
Из оксидов и некоторых солей металлы выделяют восстановлением. В качестве восстановителя чаще всего используют **уголь (карботермия)**:



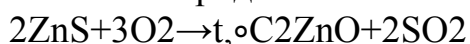
Некоторые металлы восстанавливают действием **водорода (водородотермия)**. Так в промышленности получают тугоплавкие металлы – молибден и вольфрам:



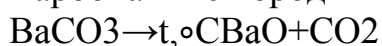
Иногда в качестве восстановителя используют другой, более активный металл, например, кальций или **алюминий (алюмотермия)**:



Если металл встречается в природе в виде соединений с серой, первоначально их переводят в оксиды путем обжига – нагревания на воздухе или в кислороде:



Карбонатные породы переводят в оксиды нагреванием:



Определение

Гидрометаллургия охватывает методы получения металлов из растворов их солей путем **электролиза** растворов или вытеснением более активным металлом.

Так производят медь, кадмий, извлекают золото и серебро.

Определение

Электрометаллургия занимается получением металлов при помощи электролиза расплавов.

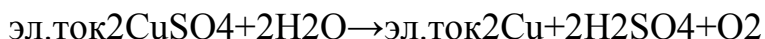
Этим способом получают активные металлы – алюминий, натрий, кальций.

Способ получения данного металла выбирают исходя из его химической активности, а также из типа соединений, в виде которых он встречается в природе.

Электролиз

Электролиз является еще одним распространенным способом производства металлов (подробнее см. тему "Электролиз расплавов и растворов"). Многие

активные металлы (натрий, кальций, алюминий) получают электролизом расплавленных солей или оксидов. Малоактивные металлы, например, медь, выделяют при пропускании электрического тока через водные растворы их солей:



Электролиз используют также для очистки металлов (**электролитическое рафинирование**).

Для рафинирования (очистки) металла электролизом из него отливают пластины и помещают их в качестве анодов 1 в электролизер 3. При пропускании тока металл, подлежащий очистке 1, подвергается анодному растворению, то есть переходит в раствор в виде катионов. Затем эти катионы металла разряжаются на катоде 2, благодаря чему образуется компактный осадок уже чистого металла. Примеси, находящиеся в аноде, либо остаются нерастворимыми 4, либо переходят в электролит и удаляются.

Большинство металлов переводят в слитки при помощи литья: расплавленный металл заливают в форму, где он и застывает. Однако наиболее тугоплавкие металлы, например, вольфрам, из которого делают нити накала для электроламп, расплавить в печи необычайно трудно. Для получения их слитков применяют **порошковую металлургию** – особый метод, позволяющий избежать литья. Он основан на спекании предварительно спрессованного порошка металла при температуре выше 1000°C в атмосфере водорода. Затем через брусок из металла пропускают электрический ток, за счет чего он разогревается до температуры плавления, и при этом отдельные его зерна свариваются друг с другом. Полученное изделие подвергают горячей ковке и прокатке.

ПРОИЗВОДСТВО АЛЮМИНИЯ

По практической важности среди металлов на втором месте после железа находится алюминий. Он почти в три раза легче стали, имеет высокую электропроводность, устойчив к коррозии. Из алюминия делают провода и конденсаторы, бытовую посуду, алюминиевая фольга является удобным оберточным материалом. Чистый алюминий – мягкий и пластичный, что ограничивает его применение в технике. Для увеличения твердости металл легируют магнием, медью, цинком, кремнием.

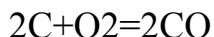
Так создают **сплавы алюминия**:

- дуралюмин (алюминий-медь-магний),
- магнилий (алюминий-магний) и
- силумин (алюминий-кремний), используемые в авиастроении, машиностроении, строительстве зданий.

Сырьем для производства алюминия служат бокситы, которые прокаливанием переводят в корунд. Алюминий подобно другим высоко активным металлам в промышленности алюминий получают электролизом расплава.

В качестве электролита используют расплавленную смесь корунда Al_2O_3 и криолита. Корпус электролизера, являющийся катодом, выполняют из стали.

Анодом служат графитовые блоки, погруженные в реактор. Так как в ходе процесса выделяется кислород, они постепенно выгорают, восстанавливая его до угарного газа:

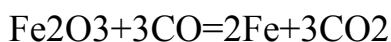
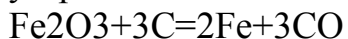


Плотность жидкого алюминия выше плотности расплава криолита, поэтому продукт собирается на дне электролизера, откуда его периодически выпускают и разливают в слитки. Производство алюминия относят к числу энергоемких, поэтому его размещают не рядом с местом добычи сырья, а вблизи источников дешевой электроэнергии.

Производство чугуна и стали

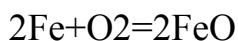
Сырьем для производства чугуна служат железная руда и кокс, то есть чистый углерод, полученный при коксовании каменного угля – его разложении без доступа воздуха (подробнее см. тему "*Принципы переработки и применение горючих ископаемых*"). В качестве железной руды обычно используют железняки – магнитный Fe_3O_4 , красный Fe_2O_3 , бурый $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Выплавку чугуна производят в домнах – больших печах, высотой до 80 м, выложенных изнутри огнеупорным кирпичом, а сверху покрытых стальным кожухом. Сверху в доменную печь непрерывно загружают руду и кокс, а снизу подают горячий воздух, обогащенный кислородом. В основе получения железа из руды лежат реакции восстановления оксидов углем и угарным газом CO – продуктом его неполного окисления:

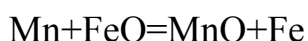


В верхней части печи температура достигает 2000°C . В расплавленном железе, образовавшемся при восстановлении руды, растворяется углерод, частично взаимодействуя с ним с образованием карбида – цементита Fe_3C . Так образуется чугун.

Для передела его в сталь излишний углерод необходимо выжечь – окислить кислородом. Это осуществляют в сталеплавильном цехе. Однако при пропускании кислорода через расплавленный чугун часть железа также окисляется кислородом до оксида:



Для обратного восстановления оксида железа(II) до металла в расплав вводят раскислители, как правило, это марганец, барий, кальций, лантан. Они и восстанавливают окислившееся железо:



а затем отделяются от расплава, всплывая на его поверхность в виде легкоплавких шлаков.

ОКРАСКА ПЛАМЕНИ СОЛЯМИ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Соли щелочных металлов

Li+	Na+	K+	Rb+	Cs+
темно-розовый	желтый	фиолетовый	красный	голубой
<i>Соли щелочно-земельных металлов</i>				
Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Ra ²⁺	
кирпично-красный	карминово-красный	желтовато-зеленый	темно-красный	

Определение

Амфотерность (от др.-греч. амфотеро — «двойственный», «обоюдный») — способность некоторых соединений проявлять в зависимости от условий как кислотные, так и основные свойства.

Понятие амфотерность как характеристика двойственного поведения вещества было введено в 1814 г. **Ж. Гей-Люссаком** и **Л. Тенаром**.

А. Ганч в рамках общей химической теории кислотно-основных взаимодействий (1917-1927 г.г.) предложил следующее определение:

Определение

Амфотерность — способность некоторых соединений проявлять как кислотные, так и основные свойства в зависимости от условий и природы реагентов, участвующих в кислотно-основном взаимодействии, особенно в зависимости от свойств растворителя.

Амфотерными называют соединения, которые в зависимости от условий могут быть как донорами катионов водорода и проявлять кислотные свойства, так и их акцепторами, то есть проявлять основные свойства.

Запомнить! Амфотерными свойствами обладают оксиды и гидроксиды

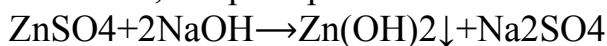
- элементов главных подгрупп - бериллий, алюминий, галлий, мышьяк, сурьма, селен и др.,
- элементов побочных подгрупп - хром, цинк, медь (II), железо (III), молибден, вольфрам и др.

Обычно в химическом поведении гидроксидов преобладает или кислотный, или основной характер. Амфотерными свойствами обладают также некоторые органические соединения. Например, аминокислоты $(\text{NH}_2)\text{R}-\text{COOH}$, содержат в своей структуре одновременно карбоксильную группу $-\text{COOH}$, обуславливающую кислотные свойства, то

есть являющуюся донором протона водорода, и амино-группу NH₂, обеспечивающую основные свойства, то есть являющуюся акцептором протонов водорода за счет неподеленной электронной пары азота.

Получение амфотерных гидроксидов

Общим способом получения амфотерных гидроксидов является осаждение разбавленной щёлочью из растворов солей соответствующего амфотерного элемента, например:

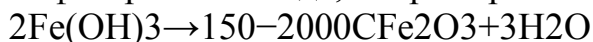


В ряде случаев при осаждении образуется не гидроксид, а гидрат оксида соответствующего элемента (например, гидраты оксидов железа(III), хрома(III), олова(II) и др.). Химические свойства таких гидратов по большей части аналогичны свойствам соответствующих гидроксидов.

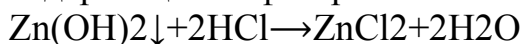
Общие химические свойства амфотерных гидроксидов

Все амфотерные гидроксиды являются твёрдыми веществами. Нерастворимы в воде, в основном являются слабыми электролитами.

1. При нагревании разлагаются с образованием соответствующего амфотерного оксида, например:



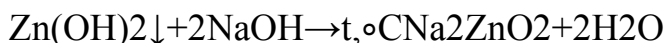
2. При взаимодействии с кислотами образуют растворимые соли, содержащие амфотерный катион, например:



3. При взаимодействии со щёлочью образуют растворимые соли с амфотерным элементом в анионе, например:



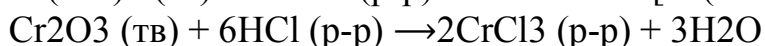
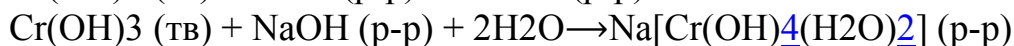
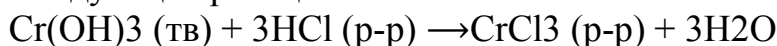
При сплавлении со щелочами образуют средние соли с амфотерным элементом в ионе кислотного остатка:



Химические свойства амфотерных гидроксидов

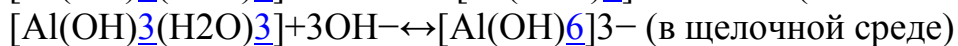
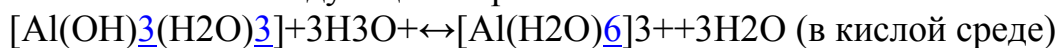
Амфотерность может проявляться как способность вещества к взаимодействию как с кислотами, так и с основаниями.

Это характерно для оксидов, гидроксидов и комплексных соединений некоторых р-элементов и большинства d-элементов в промежуточных степенях окисления. Амфотерность в той или иной степени является общим свойством гидроксидов. Например, для соединений хрома (III) характерны следующие реакции:



Традиционные представления о проявлении амфотерности гидроксидов как диссоциации по кислотному и основному типам не являются достаточно точными. В общем виде амфотерное поведение нерастворимых гидроксидов хрома (III), алюминия, цинка может быть описано как реакции ионного обмена гидратированных комплексов с ионами гидроксония и гидроксил-

анионами H_3O^+ и OH^- . Например, для $\text{Al}(\text{OH})_3$ ионные равновесия могут быть записаны следующим образом:



В ряде случаев важным косвенным признаком амфотерности является способность элемента образовывать два ряда солей, катионного и анионного типа. Например, для цинка:

- ZnCl_2 и $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$ (катионные)
- Na_2ZnO_2 и $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ (анионные).

Определение коррозии

Материалы из металлов под химическим или электрохимическим воздействием окружающей среды подвергаются разрушению, которое называется коррозией.

Коррозия металлов вызывается окислительно-восстановительными реакциями, в результате которых металлы переходят в окисленную форму и теряют свои свойства, что приводит в негодность металлические материалы.

Можно выделить 3 признака, характеризующих **коррозию**:

- **Коррозия** – это с химической точки зрения процесс окислительно-восстановительный.
- **Коррозия** – это самопроизвольный процесс, возникающий по причине неустойчивости термодинамической системы *металл – компоненты окружающей среды*.
- **Коррозия** – это процесс, который развивается в основном на поверхности металла. Однако, не исключено, что коррозия может проникнуть и вглубь металла.

Виды коррозии металлов

Наиболее часто встречаются следующие **виды коррозии металлов**:

1. **Равномерная** – охватывает всю поверхность равномерно
2. **Неравномерная**
3. **Избирательная**
4. **Местная пятнами** – корродируют отдельные участки поверхности
5. **Язвенная** (или питтинг)
6. **Точечная**
7. **Межкристаллитная** – распространяется вдоль границ кристалла металла
8. **Растрескивающая**
9. **Подповерхностная**

Основные виды коррозии металлов

С точки зрения механизма коррозионного процесса можно выделить два основных типа коррозии: **химическую и электрохимическую**.

Химическая коррозия металлов

Химическая коррозия металлов — это результат протекания таких химических реакций, в которых после разрушения металлической связи,

атомы металла и атомы, входящие в состав окислителей, образуют химическую связь.

Электрический ток между отдельными участками поверхности металла в этом случае не возникает. Такой тип коррозии присущ средам, которые не способны проводить электрический ток – это газы, жидкие неэлектролиты.

Виды химической коррозии

Химическая коррозия металлов бывает **газовой и жидкостной**.

Газовая коррозия металлов – это результат действия агрессивных газовых или паровых сред на металл при высоких температурах, при отсутствии конденсации влаги на поверхности металла. Это, например, кислород, диоксид серы, сероводород, пары воды, галогены. Такая коррозия в одних случаях может привести к полному разрушению металла (если металл активный), а в других случаях на его поверхности может образоваться защитная пленка (например, алюминий, хром, цирконий).

Жидкостная коррозия металлов – может протекать в таких неэлектролитах, как нефть, смазочные масла, керосин и др. Этот тип коррозии при наличии даже небольшого количества влаги, может легко приобрести электрохимический характер.

При химической коррозии скорость разрушения металла пропорциональна скорости химической реакции и той скорости с которой окислитель проникает сквозь пленку оксида металла, покрывающую его поверхность. Оксидные пленки металлов могут проявлять или не проявлять защитные свойства, что определяется **сплошностью**.

Фактор Пиллинга-Бэдворса

Сплошность такой пленки оценивают величине **фактора Пиллинга—Бэдвордса**: ($\alpha = V_{\text{ок}}/V_{\text{Ме}}$) по отношению объема образовавшегося оксида или другого какого-либо соединения к объему израсходованного на образование этого оксида металла

$$\alpha = V_{\text{ок}}/V_{\text{Ме}} = M_{\text{ок}} \cdot \rho_{\text{Ме}} / (n \cdot A_{\text{Ме}} \cdot \rho_{\text{ок}}),$$

где $V_{\text{ок}}$ — объем образовавшегося оксида

$V_{\text{Ме}}$ — объем металла, израсходованный на образование оксида

$M_{\text{ок}}$ – молярная масса образовавшегося оксида

$\rho_{\text{Ме}}$ – плотность металла

n – число атомов металла

$A_{\text{Ме}}$ — атомная масса металла

$\rho_{\text{ок}}$ — плотность образовавшегося оксида

Оксидные пленки, у которых $\alpha < 1$, **не являются сплошными** и сквозь них кислород легко проникает к поверхности металла. Такие пленки не защищают металл от коррозии. Они образуются при окислении кислородом щелочных и щелочно-земельных металлов (исключая бериллий).

Оксидные пленки, у которых $1 < \alpha < 2,5$ **являются сплошными** и способны защитить металл от коррозии.

При значениях $\alpha > 2,5$ **условие сплошности уже не соблюдается**, вследствие чего такие пленки не защищают металл от разрушения.

Ниже представлены значения сплошности α для некоторых оксидов металлов

Металл	Оксид	α	Металл	Оксид	α
K	K ₂ O	0,45	Zn	ZnO	1,55
Na	Na ₂ O	0,55	Ag	Ag ₂ O	1,58
Li	Li ₂ O	0,59	Zr	ZrO ₂	1,60
Ca	CaO	0,63	Ni	NiO	1,65
Sr	SrO	0,66	Be	BeO	1,67
Ba	BaO	0,73	Cu	Cu ₂ O	1,67
Mg	MgO	0,79	Cu	CuO	1,74
Pb	PbO	1,15	Ti	Ti ₂ O ₃	1,76
Cd	CdO	1,21	Cr	Cr ₂ O ₃	2,07
Al	Al ₂ O ₃	1,28	Fe	Fe ₂ O ₃	2,14
Sn	SnO ₂	1,33	W	WO ₃	3,35
Ni	NiO	1,52			

Электрохимическая коррозия металлов

Электрохимическая коррозия металлов – это процесс разрушения металлов в среде различных электролитов, который сопровождается возникновением внутри системы электрического тока.

При таком типе коррозии атом удаляется из кристаллической решетки результате **двух сопряженных процессов**:

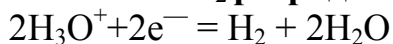
- **Анодного** – металл в виде ионов переходит в раствор.
- **Катодного** – образовавшиеся при анодном процессе электроны, связываются депполяризатором (вещество — окислитель).

Сам процесс отвода электронов с катодных участков называется **деполяризацией**, а вещества способствующие отводу – **деполяризаторами**.

Наибольшее распространение имеет **коррозия металлов с водородной и кислородной депполяризацией**.

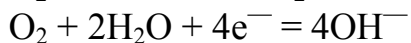
Водородная депполяризация

Водородная депполяризация осуществляется на катоде при электрохимической коррозии **в кислой среде**:



Кислородная депполяризация

Кислородная депполяризация осуществляется на катоде при электрохимической коррозии **в нейтральной среде**:



Все металлы, по их отношению к **электрохимической коррозии**, можно разбить на 4 группы, которые определяются величинами их стандартных электродных потенциалов:

1. **Активные металлы** (высокая термодинамическая нестабильность) – это все металлы, находящиеся в интервале щелочные металлы — кадмий ($E^0 = -0,4 \text{ В}$). Их коррозия возможна даже в нейтральных

водных средах, в которых отсутствуют кислород или другие окислители.

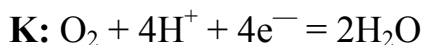
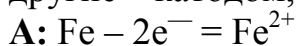
2. **Металлы средней активности** (термодинамическая нестабильность) – располагаются между кадмием и водородом ($E^0 = 0,0 \text{ В}$). В нейтральных средах, в отсутствие кислорода, не корродируют, но подвергаются коррозии в кислых средах.
3. **Малоактивные металлы** (промежуточная термодинамическая стабильность) – находятся между водородом и родием ($E^0 = +0,8 \text{ В}$). Они устойчивы к коррозии в нейтральных и кислых средах, в которых отсутствует кислород или другие окислители.
4. **Благородные металлы** (высокая термодинамическая стабильность) – золото, платина, иридий, палладий. Могут подвергаться коррозии лишь в кислых средах при наличии в них сильных окислителей.

Виды электрохимической коррозии

Электрохимическая коррозия может протекать в различных средах. В зависимости от характера среды выделяют следующие виды электрохимической коррозии:

- **Коррозия в растворах электролитов** — в растворах кислот, оснований, солей, в природной воде.
- **Атмосферная коррозия** – в атмосферных условиях и в среде любого влажного газа. Это самый распространенный вид коррозии.

Например, при взаимодействии железа с компонентами окружающей среды, некоторые его участки служат анодом, где происходит окисление железа, а другие – катодом, где происходит восстановление кислорода:



Катодом является та поверхность, где больше приток кислорода.

- **Почвенная коррозия** – в зависимости от состава почв, а также ее аэрации, коррозия может протекать более или менее интенсивно. Кислые почвы наиболее агрессивны, а песчаные – наименее.
- **Аэрационная коррозия** — возникает при неравномерном доступе воздуха к различным частям материала.
- **Морская коррозия** – протекает в морской воде, в связи с наличием в ней растворенных солей, газов и органических веществ.
- **Биокоррозия** – возникает в результате жизнедеятельности бактерий и других организмов, вырабатывающих такие газы как CO_2 , H_2S и др., способствующие коррозии металла.
- **Электрокоррозия** – происходит под действием блуждающих токов на подземных сооружениях, в результате работ электрических железных дорог, трамвайных линий и других агрегатов.

Методы защиты от коррозии металла

Основной способ защиты от коррозии металла – это **создание защитных покрытий** – металлических, неметаллических или химических.

Металлические покрытия

Металлическое покрытие наносится на металл, который нужно защитить от коррозии, слоем другого металла, устойчивого к коррозии в тех же условиях. Если металлическое покрытие изготовлено из металла с *более отрицательным потенциалом* (более активный), чем защищаемый, то оно называется **анодным покрытием**. Если металлическое покрытие изготовлено из металла с *более положительным потенциалом* (менее активный), чем защищаемый, то оно называется **катодным покрытием**.

Например, при нанесении слоя цинка на железо, при нарушении целостности покрытия, цинк выступает в качестве анода и будет разрушаться, а железо защищено до тех пор, пока не израсходуется весь цинк. Цинковое покрытие является в данном случае **анодным**.

Катодным покрытием для защиты железа, может, например, быть медь или никель. При нарушении целостности такого покрытия, разрушается защищаемый металл.

Неметаллические покрытия

Такие покрытия могут быть неорганические (цементный раствор, стекловидная масса) и органические (высокомолекулярные соединения, лаки, краски, битум).

Химические покрытия

В этом случае защищаемый металл подвергают химической обработке с целью образования на поверхности пленки его соединения, устойчивой к коррозии. Сюда относятся:

оксидирование – получение устойчивых оксидных пленок (Al_2O_3 , ZnO и др.);

фосфатирование – получение защитной пленки фосфатов ($Fe_3(PO_4)_2$, $Mn_3(PO_4)_2$);

азотирование – поверхность металла (стали) насыщают азотом;

воронение стали – поверхность металла взаимодействует с органическими веществами;

цементация – получение на поверхности металла его соединения с углеродом.

Изменение состава технического металла и коррозионной среды

Изменение состава технического металла также способствует повышению стойкости металла к коррозии. В этом случае в металл вводят такие соединения, которые увеличивают его коррозионную стойкость.

Изменение состава коррозионной среды (введение ингибиторов коррозии или удаление примесей из окружающей среды) тоже является средством защиты металла от коррозии.

Электрохимическая защита

Электрохимическая защита основывается на присоединении защищаемого сооружения катоду внешнего источника постоянного тока, в результате чего оно становится катодом. Анодом служит металлический лом, который разрушаясь, защищает сооружение от коррозии.

Протекторная защита – один из видов электрохимической защиты – заключается в следующем.

К защищаемому сооружению присоединяют пластины более активного металла, который называется *протектором*. Протектор – металл с более отрицательным потенциалом – является анодом, а защищаемое сооружение – катодом. Соединение протектора и защищаемого сооружения проводником тока, приводит к разрушению протектора.

Со времени создания периодической таблицы принято разделять химические элементы на металлы и неметаллы. Хотя эта сравнительная градация условна, существуют элементы, в определенных условиях дающие нетипичные реакции — алюминий может вступать в реакцию со щелочью, а германий проводит электрический ток. Неметаллы — это элементы, образующие в свободном состоянии простые вещества без свойств и внешних признаков металлов. Они не имеют общих физических свойств, кроме низкой тепло- и электропроводности.

Характеристики и физические свойства

Хотя химических элементов-неметаллов всего 16, они являются настоящими кирпичиками жизни, из них состоят все органические соединения. Ученые выяснили, что земная кора на 76% состоит из кремния и кислорода, а водород является самым распространенным веществом во Вселенной, из него состоят все объекты космоса, а также наше светило.

В растительном и животном мирах неметаллы составляют больше 96% от общей массы и 96,7% от массы человека. Это органогенные элементы, формирующие молекулы белков, жиров, углеводов и нуклеиновых кислот. Безусловно, без этих простых веществ привычное существование было бы невозможным.

Основная масса металлов, кроме золота и меди, не обладает цветом, только металлическим блеском. Неметаллы ярко и разнообразно окрашены:

- Фосфор может быть белым, черным или красным;
- Йод всегда фиолетовый с рыжеватым оттенком;
- Бром отличается кирпично-красным насыщенным цветом;
- Фтор в спокойном состоянии оранжевый или желтый;
- Водород, доведенный до жидкого состояния, становится голубым.

Значительное влияние на физические свойства неметаллов оказывают их молекулярное строение и вид кристаллической решетки. Кремний, как и алмаз с атомным кристаллическим строением решетки, обладает большой прочностью и высокой температурой плавления и кипения. Соединения с молекулярной решеткой (йод, сера и фосфор) начинают плавиться и кипеть при довольно низких температурах.

Простые вещества-неметаллы можно разделить на три вида агрегатных состояний: газы, жидкости и твердые вещества. Однако эта классификация будет верной только при стандартных параметрах окружающей среды, при крайне низких или высоких температурах состояние веществ может меняться.

Самую большую группу составляют газообразные неметаллы: кислород, азот, водород, белый фосфор, озон. Они обладают высокой сжимаемостью и

расширяемостью, легко смешиваются между собой и заполняют весь объем сосуда. Кислород является сильным окислителем, необходимым для развития жизни на планете, а легко воспламеняющийся белый фосфор быстро образует активные токсичные соединения, поэтому смертельно опасен.

К жидким неметаллам можно отнести только бром — тяжелую темно-бурую вязкую жидкость, обладающую резким и неприятным запахом. Несмотря на то что в природе бром является смертельным ядом, даже его пары вызывают сильное раздражение слизистой и кожных покровов, он присутствует в организме человека, предохраняя от гормональных сбоев.

К твердым веществам относят бор, красный и черный фосфор, мышьяк, кремний, серу, йод и все стабильные аллотропные модификации углерода. В обычном состоянии они являются веществами с прочной атомной кристаллической решеткой, обладают высокой твердостью, но при этом хрупкие, легко слоятся и ломаются.

Интересным примером разных свойств одного и того же неметалла станет сравнение двух разновидностей углерода — алмаза и графита. Утверждение о твердости алмаза имеет научное обоснование — расположение атомов в кристаллической решетке этих веществ настолько различно, что алмаз разрушить практически невозможно, а графит легко ломается и крошится.

Место в периодической системе

В системе химических элементов неметаллы не выделены в отдельную группу. Определить, является ли простое вещество неметаллом, можно, проведя воображаемую диагональную линию от Бора к Астату. В правом верхнем углу останутся неметаллы и инертные газы, а слева внизу — вещества со свойствами металла, а также отдельные подгруппы — лантаноиды и актиноиды. По своим физическим свойствам инертные газы близки к неметаллам, поэтому их часто рассматривают вместе.

Элементы, расположенные возле воображаемой диагонали, обладают двойственным характером и считаются полуметаллами (металлоидами). Список неметаллов в таблице Менделеева зависит от их положения в системе и количества электронов на внешнем слое:

1. Бор (В) имеет всего 3 электрона.
2. Углерод (С) и кремний (Si) по 4.
3. На внешнем слое азота (N), фосфора (P) и мышьяка (As) находятся 5 электронов.
4. Кислород (O), сера (S), селений (Se), теллур (Te) — 6 электронов.
5. Фтор (F), хлор (Cl), бром (Br), йод (I) и астат (At) обладают почти завершенным внешним слоем из 7 электронов.

Отдельно находятся водород и гелий, расположенные в левом и правом верхнем углу таблицы. Это объясняется уникальностью атома водорода, имеющего всего 1 электрон на внешнем слое. Причем водород может одинаково хорошо проявлять свойства как восстановителя, отдавая его, так и окислителя, принимая дополнительный электрон.

Химические особенности

Для большинства элементов этой группы характерна способность вступать в быстрые окислительно-восстановительные реакции, это обеспечивают особенности строения атомов неметаллов. Их атомы содержат большое количество электронов (4–8) на внешнем электронном уровне и способны принимать дополнительные для его устойчивой конфигурации. Благодаря этому образуются отрицательно заряженные ионы, увеличивающие заряд ядра, атом сжимается, а его радиус уменьшается.

Эти процессы ослабляют восстановительные свойства неметаллов, а окислительная способность и электроотрицательность увеличиваются. Некоторые, например, бром, являются окислителем для большинства металлов, но при этом выступают восстановителем для более сильных неметаллов.

Проявляемые химические свойства неметаллов, их активность, возможные степени окисления и характер получаемых соединений могут варьироваться в зависимости от их места в периодической системе и текущего агрегатного состояния.

Взаимодействие с другими веществами

Каждый неметалл обладает специфическими свойствами, характерными только для него, которые подробно рассматриваются при изучении неорганической химии. Общими свойствами является способность реагировать с металлами, водородом и кислородом.

При взаимодействии с металлами большинство неметаллов выступают окислителями и в образующихся бинарных соединениях проявляют отрицательную степень окисления:

1. При реакции активных металлов с водородом образуются твердые нелетучие гидриды. Такие неметаллы как кремний, фосфор и бор вообще неспособны на соединения с водородом.
2. Реакции металлов и неметаллов с хлором образуют хлориды. Многие металлы (например, железо) при реакции с хлором начинают гореть, образуя соединения, относящиеся к классу солей. При этом хлорид неметалла никогда не будет солью.
3. Взаимодействие с кислородом дает оксиды, которые разделяют на пероксиды и надпероксиды.
4. Связь с серой образует сульфиды. При этом для получения формулы сульфида алюминия (Al_2S_3) вещества нужно нагреть, а для сульфида натрия (Na_2S) достаточно простого механического перемешивания.
5. Для неметаллов нехарактерно взаимодействие с водой и кислотами.

Неметаллы могут вступать в реакции между собой, при этом более электроотрицательный элемент будет играть роль окислителя, а менее отрицательный станет восстановителем.

Получение и применение

Некоторые элементы встречаются в природе в свободном виде, поэтому их можно выделить из смесей или очистить физическим методом. Фтор, хлор,

бром и йод встречаются только в виде соединений, поэтому нужные вещества получают методом химических реакций:

1. Хлор получают методом электролиза хлорида натрия;
2. Кремний — методом прокаливания в промышленных печах смеси песка с коксом;
3. Фосфор восстанавливают из фосфата кальция, добывая его из апатита и фосфорита;
4. Селен и теллур являются остаточными продуктами производства серной кислоты;
5. Труднее всего производить мышьяк, для этого применяется сложная цепь химических реакций кислорода и углерода с мышьяковистым колчеданом;
6. Для получения азота, кислорода и инертного газа аргона используют дистилляцию жидкого воздуха, который предварительно подвергают воздействию повышенного давления и низких температур.

В земных условиях водород встречается только в связанном состоянии в виде водородных соединений, поэтому для его выделения используют различные химические методы, в основном паровую конверсию метана или природного газа.

Учитывая разнообразные свойства неметаллов, они находят применение в большинстве отраслей нашей жизни: медицине, пиротехнике, сельском хозяйстве, пищевой промышленности и для подготовки высоких температур. Для дезинфекции воды используют хлор и озон, медицина невозможна без йода и активированного угля (углерод), жидкий азот применяют в косметологии, а сера помогает бороться с болезнями растений.

Химические свойства неметаллов

1) Для неметаллов характерны реакции с **металлами**, при это они проявляют окислительные свойства и в образующихся бинарных соединениях проявляют отрицательную степень окисления.

$\text{Ca} + \text{H}_2 = \text{CaH}_2$ водород образует гидриды;

$\text{Ca} + \text{Cl}_2 = \text{CaCl}_2$ хлор - хлориды;

$2\text{Ca} + \text{O}_2 = 2\text{CaO}$ кислород - оксиды (пероксиды и надпероксиды);

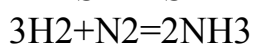
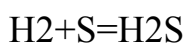
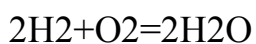
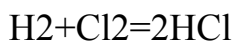
$\text{Ca} + \text{S} = \text{CaS}$ сера - сульфиды;

$3\text{Ca} + 2\text{P} = \text{Ca}_3\text{P}_2$ фосфор - фосфиды;

$\text{Ca} + 2\text{C} = \text{CaC}_2$ углерод - карбиды;

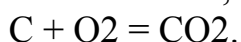
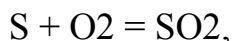
2) Взаимодействие с другими **неметаллами**:

- взаимодействуя с водородом, большинство неметаллов проявляет окислительные свойства, образуя летучие водородные соединения – ковалентные гидриды:

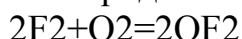


Следует помнить, что такие неметаллы как кремний, фосфор, бор с водородом непосредственно не реагируют.

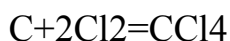
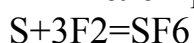
- взаимодействуя с кислородом, все неметаллы, кроме фтора, проявляют восстановительные свойства:



Наиболее типичные неметаллы – галогены – с кислородом не реагируют. Это не удивительно, ведь кислород, как и галогены – сам является сильным окислителем. При взаимодействии с фтором фтор является окислителем, а кислород – восстановителем:



- неметаллы взаимодействуют между собой, более электроотрицательный металл играет роль окислителя, менее электроотрицательный – роль восстановителя:



Функциональные производные карбоновых кислот содержат модифицированную карбоксильную группу, а при гидролизе образуют карбоновую кислоту.

Наиболее важными функциональными производными карбоновых кислот, с точки зрения практического применения, являются *сложные эфиры, амиды, ангидриды и галогенангидриды*. Сложные эфиры рассматриваются подробно в теме "*Сложные эфиры*". Поэтому рассмотрим химические особенности амидов, галогенангидридов и ангидридов кислот.

Номенклатура функциональных производных

Названия производных карбоновых кислот строятся с учетом родства их структур со структурой самой карбоновой кислоты, при котором общим фрагментом является ацильный радикал $RC(O)-$. Эти радикалы называют путем замены сочетания **-овая кислота** на **-оил** или **-ил**. Например, ацильный радикал *пропионили* имеет формулу CH_3CH_2CO- , *формил* - $HCO-$, *ацетил* - CH_3CO-

Сложные эфиры называют, употребляя название соответствующего алкила или арила, которое помещают перед названием аниона и пишут слитно. Например, *этилацетат, метилбензоат* и т.д. Сложноэфирную группу $COOR$ можно отразить и описательным способом, например "**метильный** эфир уксусной (этановой) кислоты".

Симметричные *ангидриды кислот* называют путем замены в названии кислоты слова кислота на ангидрид, например *бензойный ангидрид*.

Названия *амидов* с незамещенной группой NH_2 производят от названий соответствующих ацильных радикалов заменой суффикса **-оил** (или **-ил**) на **-амид**.

Например, *бенз(оил)амид, ацет(ил)амид, 4-метилбенз(оил)амид*.

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Производные карбоновых кислот, как и сами кислоты, способны вступать в *реакции нуклеофильного замещения* у sp^2 -гибридизованного атома углерода с образованием других функциональных производных. Легкость нуклеофильной атаки зависит от величины частичного положительного заряда δ^+ на атоме углерода карбонильной группы. В функциональных производных карбоновых кислот он увеличивается с ростом $-I$ -эффекта заместителя Z и уменьшается с увеличением его M -эффекта.

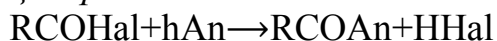
Запомнить! Производные карбоновых кислот по сравнению с альдегидами и кетонами труднее подвергаются нуклеофильной атаке, так как электрофильность, т.е. положительный заряд, карбонильного атома углерода обычно снижается

ГАЛОГЕНАНГИДРИДЫ

Галогенангидриды кислот - самые реакционноспособные из всех производных карбоновых кислот, поскольку имеют максимальный положительный заряд на атоме углерода карбонильной группы и, поэтому широко применяются в органическом синтезе. Однако в живых организмах они не участвуют в биохимических превращениях ввиду их чрезвычайной чувствительности к влаге, то есть легкости гидролиза.

Галогенангидриды - сильные электрофильные агенты; их электрофильность возрастает в ряду: $COF < COCl < COBr < COI$, однако практическое значение имеют в основном *хлорангидриды* и в меньшей степени - *бромангидриды*.

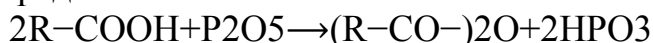
При взаимодействии галогенангидридов карбоновых кислот с нуклеофилами образуются *продукты ацилирования*:



где $An = OH, OR, NH_2, NHR, NR_2, SH, SR, CN$.

АНГИДРИДЫ

Ангидриды образуются из карбоновых кислот при действии на них водоотнимающих средств:



Часто ангидриды кислот встречаются в виде смешанных ангидридов, включающих ацильные остатки разных кислот, причем одна из кислот может быть неорганической (например, фосфорной). Это имеет важное значение, так как именно с участием ацилфосфатов протекают процессы метаболизма в животных организмах.

АМИДЫ

Наряду со сложными эфирами, важной группой производных карбоновых кислот являются *амиды*, также широко распространенные в природе. Например, пептиды и белки в своей структуре содержат многочисленные амидные группировки.

В зависимости от степени замещения у атома азота амиды могут быть монозамещенными и дизамещенными.

Амидная группа представляет собой р,π-сопряженную систему, в которой неподеленная пара электронов атома азота сопряжена с π-электронами связи С=О. Вследствие сильного +М-эффекта аминогруппы частичный положительный заряд на карбонильном атоме углерода амидов меньше, чем у других функциональных производных кислот.

Поэтому амиды гидролизуются намного труднее, чем другие производные кислот и труднее вступают в реакции нуклеофильного замещения.

Классификация и номенклатура кислот

Определение

Кислоты - это сложные вещества, состоящие из атомов водорода, способных замещаться на атомы металла, и кислотных остатков. Общая формула кислот: $H_x(As)_n$, где As - кислотный остаток (acid - англ. кислота), x - число атомов водорода, n - степень окисления кислотного остатка. В кислотах $x=n$.

Кислородсодержащие кислоты относятся к классу гидроксидов, поскольку содержат гидроксильную группу -ОН, что видно по структурным формулам:



Классификация кислот

проводится по следующим формальным признакам:

По основности, то есть количеству атомов водорода		
одноосновные HCl, HBr, HF, HNO ₂ , HNO ₃ и др.	двухосновные H ₂ S, H ₂ SO ₄ , H ₂ SO ₃ , H ₂ CO ₃ и др.	трехосновные H ₃ PO ₄
По наличию атомов кислорода		
кислородсодержащие H ₂ CO ₃ и др.	бескислородные HCl, HF, HBr, HI, H ₂ S	
По силе, то есть степени диссоциации		
сильные HCl, HBr, HI HNO ₃ , H ₂ SO ₄ HClO ₄ , HClO ₃	слабые HF, H ₂ S HNO ₂ , H ₂ SO ₃ HClO ₂ , HClO H ₂ CO ₃ , CH ₃ COOH и др.	
По устойчивости		

устойчивые H ₂ SO ₄ и др.	неустойчивые только H ₂ CO ₃ , H ₂ SO ₃
По принадлежности к классам химических соединений	
неорганические HBr, H ₃ PO ₄ , H ₂ SO ₄ и др.	органические HCOOH, CH ₃ COOH
По летучести	
летучие HNO ₃ , H ₂ S, HCl	нелетучие H ₂ SO ₄ и др.
По растворимости в воде	
растворимые H ₂ SO ₄ и др.	нерастворимые только H ₂ SiO ₃

Номенклатура кислот

Названия бескислородных кислот образуются от названия элемента с суффиксом -о и прибавлением слов «водородная кислота»: HF – фтороводородная; HCl – хлороводородная, H₂S – сероводородная.

Названия кислородосодержащих кислот строятся следующим образом: название элемента+суффикс(ная, овая, истая и пр.) кислота.

Суффикс **-ная, -вая** характерен для кислот, содержащих элемент в высшей степени окисления. По мере понижения степени окисления суффиксы меняются в следующем порядке: **-оватая, -истая, -оватистая**.

Например, H₂S+6O₄ — серная кислота, но H₂S+4O₃ сернистая кислота

HCl+7O₄ — хлорная кислота,

HCl+5O₃ — хлорноватая кислота,

HCl+3O₂ — хлористая кислота,

HCl+1O - хлорноватистая кислота.

Если элемент в одной и той же степени окисления образует несколько кислородсодержащих кислот, то к названию кислоты с меньшим содержанием кислородных атомов добавляется приставка **мета-**, при наибольшем числе – приставка **орто-**. Например, HPO₃ метафосфорная кислота и H₃PO₄ ортофосфорная кислота.

Для многих неорганических кислот характерны *тривиальные названия*:

плавиковая кислота - HF или фтороводородная

синильная кислота - HCN или циановодородная

соляная кислота - HCl или хлороводородная

Название	формула	кислотный	название	примеры солей	ангидрид
----------	---------	-----------	----------	---------------	----------

кислоты	кислоты	остаток и его валентность	солей		кислоты
Плавиковая (фтороводородная)	HF	-F	фторид	NaF, MgF ₂ , AlF ₃	-
Соляная (хлороводородная)	HCl	-Cl	хлорид	NaCl, MgCl ₂ , AlCl ₃	-
Бромоводородная	HBr	-Br	бромид	NaBr, MgBr ₂ , AlBr ₃	-
Йодоводородная	HI	-I	йодид	NaI, MgI ₂ , AlI ₃	-
Серная	H ₂ SO ₄	=SO ₄	сульфат	Na ₂ SO ₄ , MgSO ₄ , Al ₂ (SO ₄) ₃	SO ₃
Сернистая	H ₂ SO ₃	=SO ₃	сульфит	Na ₂ SO ₃ , MgSO ₃	SO ₂
Сероводородная	H ₂ S	=S	сульфид	Na ₂ S, MgS, Al ₂ S ₃	-
Азотная	HNO ₃	-NO ₃	нитрат	NaNO ₃ , Mg(NO ₃) ₂ , Al(NO ₃) ₃	N ₂ O ₅
Азотистая	HNO ₂	-NO ₂	нитрит	NaNO ₂ , Mg(NO ₂) ₂	N ₂ O ₃
Фосфорная (ортофосфорная)	H ₃ PO ₄	≡PO ₄	фосфат (ортофосфат)	Na ₃ PO ₄ , Mg ₃ (PO ₄) ₂ , Al(PO ₄) ₃	P ₂ O ₅
Угльная	H ₂ CO ₃	C=CO ₃	карбонат	Na ₂ CO ₃ , MgCO ₃	CO ₂

Кремниевая	H_2SiO_3	$=\text{SiO}_3$	силикат	$\text{Na}_2\text{SiO}_3, \text{MgSiO}_3$	SiO_2
Марганцевая	HMnO_4	$-\text{MnO}_4$	перманганат	$\text{NaMnO}_4, \text{Mg}(\text{MnO}_4)_2$	Mn_2O_7
Двухромовая	$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$=\text{Cr}_2\text{O}_7$	дихромат	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{MgCr}_2\text{O}_7$	CrO_3
Синильная (циановодородная)	HCN	$-\text{CN}$	цианид	$\text{NaCN}, \text{Mg}(\text{CN})_2$	-

Классификация и номенклатура оснований

Напомним, что существует три подхода к определению кислот и оснований: электронная теория Льюиса, протонная теория Брэнстеда и теория электролитической диссоциации.

Определение

Основание - это

- вещество, обладающее неподеленной парой электронов, которая может быть использована для образования устойчивой электронной группировки другого атома (*электронная теория Льюиса*)
- акцептор протона водорода (*протонная теория Брэнстеда*)
- вещества, диссоциирующие с образованием катиона металла и гидроксид-иона (*теория электролитической диссоциации*)

Все эти определения корректны и используются в современной химии. В рамках школьной программы чаще всего используется более широкое понятие.

Определение

Гидроксиды - сложные соединения, в состав которых входит одна или несколько гидроксогрупп (OH^-), связанных с атомом элемента.

НОМЕНКЛАТУРА ГИДРОКСИДОВ

Наличие гидроксогруппы отражается и в названии гидроксидов:

NaOH - гидроксид натрия

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ - гидроксид кальция

$\text{Al}(\text{OH})_3$ - гидроксид алюминия

Если элемент имеет несколько степеней окисления и образует несколько гидроксидов, в названии обязательно указывается его валентность:

$\text{Cr}(\text{OH})_2$ - гидроксид хрома (II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ - гидроксид железа (II)

$\text{Cr}(\text{OH})_3$ - гидроксид хрома (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ - гидроксид железа (III)

Классификация гидроксидов

Классификация по растворимости		
растворимые (щелочи)	нерастворимые	
LiOH, NaOH, KOH и др	Al(OH) ₃ , Cu(OH) ₂ , Fe(OH) ₃ и др	
Классификация по свойствам		
кислотные (кислоты)	амфотерные (амфотерные основания)	основные (основания)
H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , H ₃ PO ₄	Al(OH) ₃ , Zn(OH) ₂ , Be(OH) ₂ Fe(OH) ₃ Cr(OH) ₃	NaOH, Ca(OH) ₂ , Cu(OH) ₂ Fe(OH) ₂ Cr(OH) ₃
Классификация по кислотности		
однокислотные	двукислотные	трехкислотные
содержат одну гидроксогруппу	содержат две гидроксогруппы	содержат три гидроксогруппы
LiOH, NaOH, KOH, NH ₄ OH	Zn(OH) ₂ , Cu(OH) ₂ , Be(OH) ₂	Al(OH) ₃ , Fe(OH) ₃ , Cr(OH) ₃

Обратите внимание, что кислородсодержащие кислоты также относятся к гидроксидам, поскольку содержат гидроксогруппу.

Однако, в России принято разделять основные и кислотные гидроксиды на два класса неорганических веществ: основания и кислоты, соответственно. Поэтому в нашей стране чаще всего термин "гидроксид" используется как синоним "основания" и чаще встречается такое определение:

Определение

Основания (гидроксиды) - это сложные вещества, состоящие из атома металла, связанного с одной или несколькими гидроксогруппами -OH.

Химические свойства оснований

Физические свойства оснований

- растворимых в воде (щелочей):

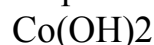
твердые кристаллические вещества, растворимые в воде. Их растворы мылкие на ощупь. Гидроксиды щелочных металлов (NaOH, KOH) гигроскопичны

(поглощают из воздуха водяные пары и расплываются). Щелочи вызывают сильные химические ожоги при попадании на кожу или в глаза, поэтому при работе с ними

требуется жесткое соблюдение правил безопасности: работать с концентрированными растворами щелочей следует работать аккуратно, обязательно использовать защитные очки. При попадании щелочи на кожу следует обработать пораженный участок разбавленным раствором слабой кислоты (уксусной или борной), а затем промыть большим количеством воды.

- нерастворимых в воде

выпадают из в виде студенистых аморфных осадков, которые со временем кристаллизуются. Часто имеют переменный состав. Гидроксиды многих переходных металлов (железа, меди, никеля) ярко окрашены.



Химические свойства оснований

Химические свойства растворимых и нерастворимых оснований сильно различаются, поэтому рассматривать их лучше в сравнении:

Щелочи	Нерастворимые основания
Изменение окраски индикаторов	
фенолфталеин - малиновый метилоранж - оранжевый лакмус- синий универсальный индикатор - от синего до фиолетового	не меняют
Взаимодействие с кислотами	
(реакция нейтрализации)	растворение нерастворимых гидроксидов
$2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu(OH)}_2 + 2\text{HNO}_3 = \text{Cu(NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
Взаимодействие с кислотными оксидами	
$\text{SO}_2 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	—
Взаимодействие с амфотерными оксидами	

$Al_2O_3 + 6NaOH + 3H_2O = 2Na_3[Al(OH)_6]$ в растворе $Al_2O_3 + 2NaOH = 2NaAlO_2 + H_2O$ в расплаве	–
Взаимодействие с солями	
средними (правило Бертолле): $2NaOH + MgSO_4 = Mg(OH)_2 \downarrow + Na_2SO_4$ кислотами: $NaHCO_3 + NaOH = Na_2CO_3 + H_2O$	–
Разложение при нагревании	
Из гидроксидов щелочных металлов разлагается только гидроксид лития: $2LiOH \rightarrow 800^\circ C, H_2Li_2O + H_2O$ Расплавы всех щелочноземельных металлов также разлагаются на соответствующий оксид и воду: $Ca(OH)_2 \rightarrow 520-560^\circ C CaO + H_2O$ $Sr(OH)_2 \rightarrow 520-560^\circ C SrO + H_2O$ $Ba(OH)_2 \rightarrow 780-800^\circ C BaO + H_2O$	$Cu(OH)_2 = CuO + H_2O$
Взаимодействие с неметаллами	
(конц., хол.) $2NaOH$ (конц., хол.) $+ Cl_2 = NaClO + NaCl + H_2O$ (конц., гор.) $6NaOH$ (конц., гор.) $+ 3Cl_2 = NaClO_3 + 5NaCl + 3H_2O$	–

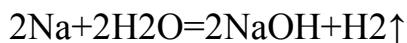
Методы получения оснований

1. *электролиз водных растворов солей* активных металлов:



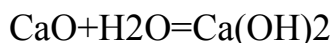
В ходе электролиза солей металлов, стоящих в ряду напряжения до алюминия, на катоде происходит восстановление воды с выделением газообразного водорода и гидроксид-ионов. Катионы металла, образованные в ходе диссоциации соли, образуют с полученными гидроксид-ионами основания.

2. *взаимодействие металлов с водой:*

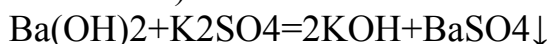


Этот метод не находит практического применения ни в лаборатории, ни в промышленности

3. *взаимодействие оксидов с водой:*



4. *обменные реакции* (можно получать и растворимые и нерастворимые основания):

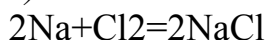


ОБЩИЕ СПОСОБЫ СИНТЕЗА СОЛЕЙ

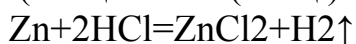
Получение средних солей:

Средние соли можно получить путем следующих взаимодействий:

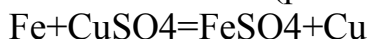
1) *металла с неметаллом* (получение солей бескилородных кислот):



2) *металла с кислотой* (за исключением HNO_3 любой концентрации и (конц. H_2SO_4 (конц.)):



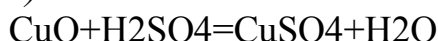
3) *металла с раствором соли менее активного металла*. Более активные металлы, расположенные в ряду активности левее, способны вытеснять менее активные (расположенные правее) металлы из их солей:



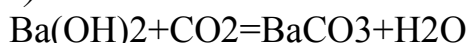
4) *основного оксида с кислотным оксидом:*



5) *основного оксида с кислотой:*



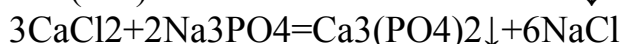
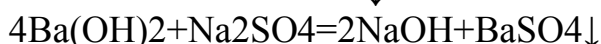
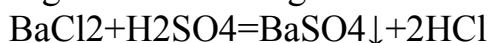
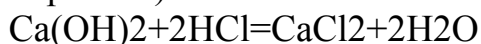
6) *основания с кислотным оксидом:*



7) *реакциями ионного обмена, а именно:*

- *основания с кислотой,*
- *соли с кислотой,*
- *раствора основания с раствором соли,*
- *растворов двух солей.*

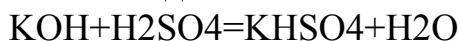
Реакции протекают в случае, если образуется газ, осадок или вода (правило Бертолле):



Получение кислых солей:

Для получения кислых солей необходимо обеспечить условия, при которых обеспечивается увеличение концентрации протонов водорода H^+ . Поэтому кислые соли получают при:

1. *Взаимодействии кислоты с недостатком основания:*



2. *Взаимодействии основания с избытком кислотного оксида:*



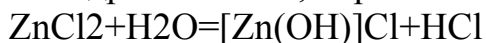
3. *Взаимодействии средней соли с кислотой:*



Получение основных солей:

Для получения основных солей, наоборот, необходимо обеспечить условия, при которых увеличивается концентрация анионов гидроксогруппы OH^- . К таким условиям относятся:

1. Гидролиз солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой



2. Добавление (по каплям) небольших количеств щелочей к растворам средних солей металлов:

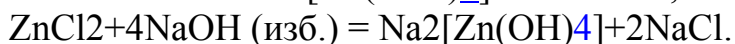
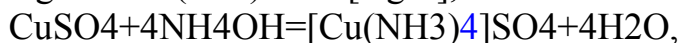
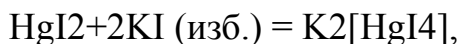


3. Взаимодействие солей слабых кислот со средними солями:

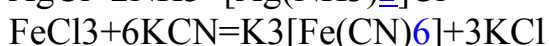
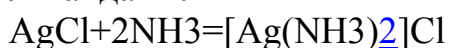


Получение комплексных солей:

Комплексные соли получают в результате реакций соединения, обмена, окислительно-восстановительных реакций, а также при электролизе:

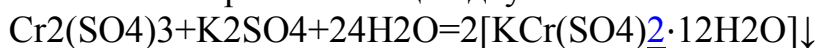


Комплексные соли также образуются при взаимодействии солей с лигандами:



Получение двойных солей:

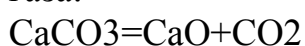
Совместная кристаллизация двух солей:



ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА средних солей

1. Термическое разложение.

Карбонаты разлагаются с образованием основного оксида и углекислого газа:



Нитраты металлов разлагаются с образованием восстановления азотной кислоты до различных продуктов, в зависимости от положения металла в ряду напряжений:

Запомнить! Исключение: $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{t}^\circ\text{C}, \text{N}_2\text{O} \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$

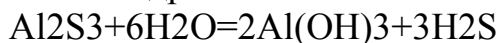
Соли аммония разлагаются, как правило, с выделением аммиака: $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{t}^\circ\text{C}, \text{NH}_3 \uparrow + \text{HCl}$

Запомнить! Исключения:



2. Гидролиз.

Более подробно эта тема освещена в разделе "Гидролиз солей".

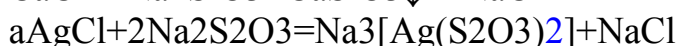
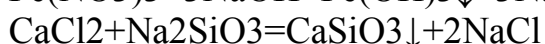
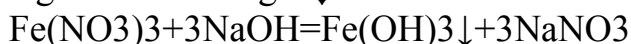
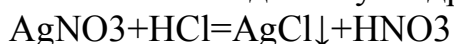


3. Реакции ионного обмена

Соли могут вступать в обменные реакции с кислотами, основаниями и другими солями в соответствии со следующими правилами:

Определение

1. Соли, образованные более слабой или летучей кислотой, взаимодействуют с более сильными кислотами.
2. Соли реагируют со щелочами, если образуется осадок нерастворимого гидроксида или выделяется газ.
3. Соли взаимодействуют друг с другом в случае образования осадка.

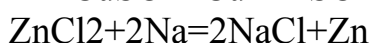
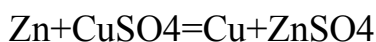


4. Окислительно-восстановительные реакции,

ОВР, в которые могут вступать соли, обусловлены свойствами катиона или аниона:



Соли взаимодействуют с более активными металлами, при этом более активный металл стоит в ряду напряжения (ЭХР) левее:



В случае, если простое вещество является менее активным металлом (стоит правее металл, входящего в состав соли) замещения не происходит:



Химические свойства кислых солей:

1. Термическое разложение с образованием средней соли

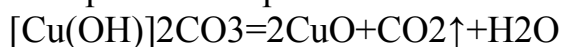


2. Взаимодействие со щёлочью: образование средней соли.

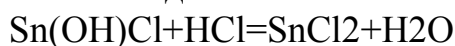


Химические свойства основных солей:

1. Термическое разложение:

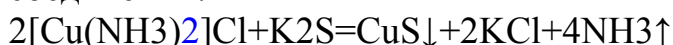


2. Взаимодействие с кислотой: образование средней соли.



Химические свойства комплексных солей:

1. Разрушение комплексов за счёт образования малорастворимых соединений:

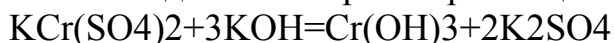


2. Обмен лигандами между внешней и внутренней сферами.



Химические свойства двойных солей:

1. Взаимодействие с растворами щелочей:



ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КИСЛЫХ СОЛЕЙ:

1. Термическое разложение с образованием средней соли

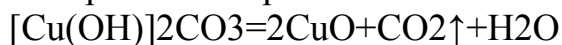


2. Взаимодействие со щёлочью: образование средней соли.

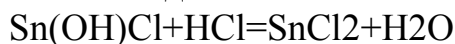


ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОСНОВНЫХ СОЛЕЙ:

1. Термическое разложение:

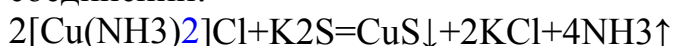


2. Взаимодействие с кислотой: образование средней соли.



ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ:

1. Разрушение комплексов за счёт образования малорастворимых соединений:

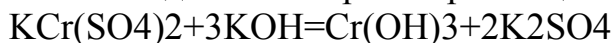


2. Обмен лигандами между внешней и внутренней сферами.



ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВОЙНЫХ СОЛЕЙ:

1. Взаимодействие с растворами щелочей:



Генетическая связь между классами неорганических и органических соединений

ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Под генетическим рядом в химии понимают цепочки, объединяющие вещества разных классов, являющихся соединениями одного элемента и связанных взаимопревращениями. *Понятие генетической связи* — более общее, чем генетический ряд.

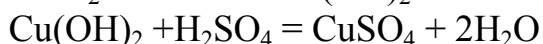
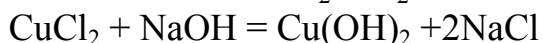
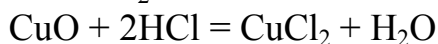
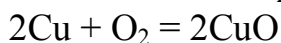
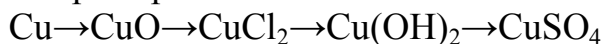
Для неорганических соединений можно составить генетические ряды неметаллов и металлов, а для органических веществ — метана, этана и веществ другого состава.

Генетическая связь между классами неорганических соединений

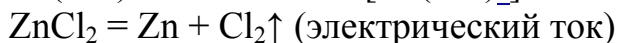
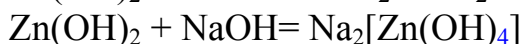
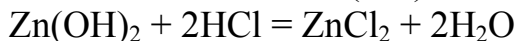
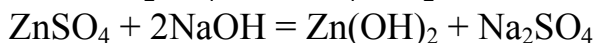
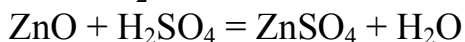
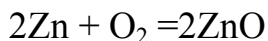
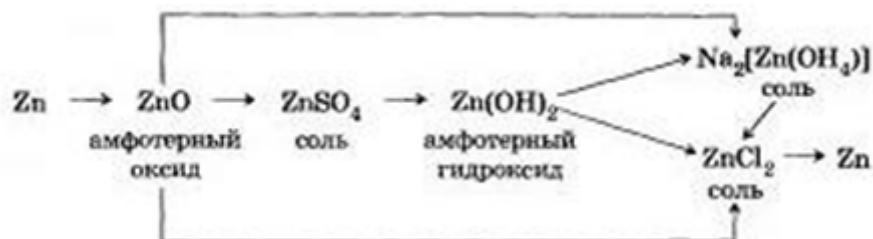
Наиболее часто встречающийся генетический ряд металла:

металл → основной (амфотерный) оксид → соль → основание → новая соль

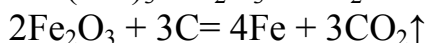
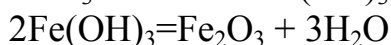
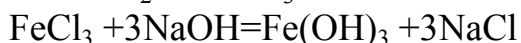
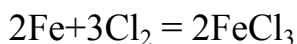
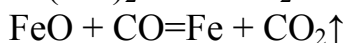
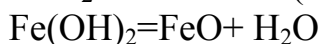
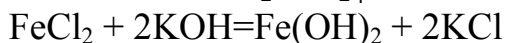
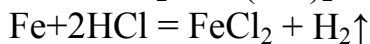
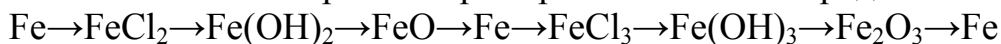
Например:



Примером генетического ряда, в котором образуется амфотерный оксид может служить ряд цинка:



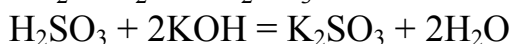
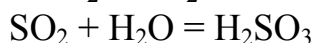
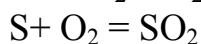
Наиболее «богат» ряд металла, у которого проявляются разные степени окисления. Рассмотрим на примере генетического ряда железа:



Наиболее часто встречающийся генетический ряд неметалла:

неметалл \rightarrow кислотный оксид \rightarrow кислота \rightarrow соль

Например:



Генетическая связь между классами органических соединений

Генетические ряды органических соединений выглядит следующим образом:

3. Понятия об оксидах.
4. Понятия про кислоты.
5. Понятия о солях.
6. Понятия об основаниях.
7. Взаимодействие оксидов с водой.
8. Общие свойства оксидов.
9. Классификация оксидов.
10. Классификация кислот.
11. Классификация оснований.
12. Распространение металлов в природе.
13. Общие способы получения металлов.
14. Производство чугуна и стали.
15. Понятие о сплавах.
16. Щелочные металлы.
17. Щелочноземельные металлы.
18. Алюминий.
19. Железо.
20. Характеристика высших оксидов подгруппы Оксигена.
21. Свойства аммиака.
22. Аллотропные модификации Сульфура.
23. Характеристика Нитрогена.
24. Наличие азота в природе.
25. Характеристика подгруппы Карбона.
26. Нитратная и фосфатные кислоты.
27. Нитраты и фосфаты.
28. Минеральные удобрения.
29. Карбонатная кислота. Силикатная кислота.

Лекция 19. Тема: ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ.

Цель: актуализировать и закрепить знания по теме, отработать умения составлять уравнения реакций; продолжить работу по развитию находить основные, узловые вопросы в материале; анализировать, обобщать, делать выводы, применение теоретических знаний для объяснения результатов проведенных опытов; изучить положение элементов в периодической системе, особенности строения атомов.

Количество часов: 1 час.

План

1. *s*-Элементы.
2. *p*-Элементы.
3. *d*-Элементы.

Ключевые понятия и термины: электрон, орбиталь, энергетический уровень, энергетическая оболочка, электронный слой,

Элементы в периодической системе Менделеева делятся на s-, p-, d-элементы. Это подразделение осуществляется на основе того, сколько уровней имеет электронная оболочка атома элемента и каким уровнем заканчивается заполнение оболочки электронами.

К **s-элементам** относят элементы **IA-группы** – **щелочные металлы**. Электронная формула валентной оболочки атомов щелочных металлов **ns¹**. Устойчивая степень окисления равна +1. Элементы **IA-группы** обладают сходными свойствами из-за сходного строения электронной оболочки. При увеличении радиуса в группе Li-Fr связь валентного электрона с ядром слабеет и уменьшается энергия ионизации. Атомы щелочных элементов легко отдают свой валентный электрон, что характеризует их как сильные восстановители.

Восстановительные свойства усиливаются с возрастанием порядкового номера.

К **p-элементам** относятся 30 элементов **IIIA-VIIIA-групп** периодической системы; p-элементы расположены во втором и третьем малых периодах, а также в четвертом—шестом больших периодах. Элементы **IIIA-группы** имеют один электрон на p-орбитали. В **IVIA-VIIIA-группах** наблюдается заполнение p-подуровня до 6 электронов. Общая электронная формула p-элементов **ns²np⁶**. В периодах при увеличении заряда ядра атомные радиусы и ионные радиусы p-элементов уменьшаются, энергия ионизации и сродство к электрону возрастают, электроотрицательность увеличивается, окислительная активность соединений и неметаллические свойства элементов усиливаются. В группах радиусы атомов увеличиваются. От 2p-элементов к 6p-элементам энергия ионизации уменьшается. Усиливаются металлические свойства p-элемента в группе с увеличением порядкового номера.

К **d-элементам** относятся 32 элемента периодической системы **IV–VII больших периодов**. В **IIIB-группе** у атомов появляется первый электрон на d-орбитали, в последующих B-группах d-подуровень заполняется до 10 электронов. Общая формула внешней электронной оболочки **(n-1)d^ans^b**, где **a=1?10**, **b=1?2**. С увеличением порядкового номера свойства d-элементов изменяются незначительно. У d-элементов медленно происходит возрастание атомного радиуса, также они имеют переменную валентность, связанную с незавершенностью предвнешнего d-электронного подуровня. В низших степенях окисления d-элементы обнаруживают металлические свойства, при увеличении порядкового номера в группах B они уменьшаются. В растворах d-элементы с высшей степенью окисления обнаруживают кислотные и окислительные свойства, при низших степенях окисления – наоборот. Элементы с промежуточной степенью окисления проявляют амфотерные свойства.

С тех пор, как стало ясно, что атом состоит из более мелких частиц, ученые пытались объяснить строение атома, предлагали модели:

1. **Дж. Томсон (1904 г.)** – атом состоит из положительного заряда, равномерно распространенному по всему объему атома, и электронов, колеблющихся внутри этого заряда. Эта модель не нашла экспериментального подтверждения.

2. **Э. Резерфорд (1911 г.)** – **планетарная или ядерная модель атома:**

- внутри атома находится положительно заряженное ядро, занимающее ничтожную часть объема атома;
- весь положительный заряд и почти вся масса атома сосредоточена в ядре;
- Электроны вращаются вокруг ядра, они нейтрализуют заряд ядра.

Модель Резерфорда подтверждалась опытами с тонкими металлическими пластинами, облучаемыми α -частицами.

Но классическая механика не могла объяснить, почему электроны не теряют энергию по мере вращения и не падают на ядро.

1. В **1913 г. Н. Бор** дополнил планетарную модель **постулатами:**

- электроны в атоме вращаются по строго определенным замкнутым орбитам, не испуская и не поглощая энергии;
- при переходе электронов с одной орбиты на другую происходит поглощение или выделение энергии.
- электрон в атоме не движется по определенной траектории, а может находиться в любой части околоядерного пространства. Вероятность нахождения электрона в разных частях околоядерного пространства неодинакова.

Пространство вокруг ядра, где вероятность нахождения электрона наибольшая называется орбиталью.

- Ядро состоит из нуклонов – протонов и нейтронов. Число протонов в ядре равно порядковому номеру элемента, а сумма чисел протонов и нейтронов равна массовому числу атома.

Это положение было сформулировано после открытия Э. Резерфордом в 1920 г. протона, Дж. Чедвиком в 1932 г. – нейтрона.

Различные виды атомов называются **нуклидами**. Нуклиды характеризуется массовым числом A и зарядом ядра Z .

Нуклиды с одинаковым Z , но разными A называют **изотопами**. ($^{35}_{17}\text{Cl}$ и $^{37}_{17}\text{Cl}$).

Нуклиды с разными Z , но одинаковыми A называют **изобарами**. ($^{40}_{18}\text{Ar}$ и $^{40}_{19}\text{K}$).

Электронная конфигурация атома –

показывает распределение \bar{e} по энерг. уровням и подуровням.

$_{+1}\text{H } 1s^1$ ← число \bar{e} с данной формой облака

↑ ↙ форма электронного облака

Номер

энерг. уровня

Графические электронные формулы (изображения электронной структуры атома) –

показывает распределение \bar{e} по энерг. уровням, подуровням и орбиталям.

↑ I период: $_{+1}\text{H}$

Где \uparrow - \bar{e} , $\uparrow\downarrow$ - \bar{e} с антипараллельными спинами, орбиталь.

При записи графической электронной формулы следует помнить правило Паули и правило Хунда « Если в пределах одного подуровня имеется несколько свободных орбиталей, то \bar{e} размещаются каждый на отдельной орбитали и лишь при отсутствии свободных орбиталей объединяются в пары».

(Работа с электронными и графическими электронными формулами).

Напр., $H_{+1}1s^1$; $He_{+2}1s^2$; $Li_{+3}1s^22s^1$; $Na_{+11}1s^22s^22p^63s^1$; $Ar_{+18}1s^22s^22p^63s^23p^6$;

I период: водород и гелий – *s*-элементы, у них заполняется электронами *s*-орбиталь.

II период: Li и Be – *s*-элементы

B, C, N, O, F, Ne – *p*-элементы

В зависимости от того, какой подуровень атома заполняется электронами последним, все элементы делят на 4 электронных семейства или блока:

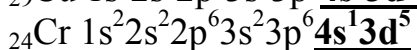
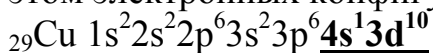
1) *s*-элементы – у них заполняется \bar{e} -ми *s*-подуровень внешнего слоя атома; к ним относятся водород, гелий и эл-ты гл.п/гр. I и II групп.

2) *p*-элементы – у них заполняется электронами *p*-подуровень внешнего уровня атома; к ним относят элементы гл.п/гр. III - VIII групп.

3) *d*-элементы – у них заполняется электронами *d*-подуровень предвнешнего уровня атома; к ним относятся эл-ты побоч.п/гр. I - VIII групп, т.е. эл-ты вставных декад больших периодов, распложенные между *s*- и *p*-элементами, их также называют переходными элементами.

4) *f*-элементы - у них заполняется электронами *f*-подуровень третьего снаружи уровня атома; к ним относятся лантаноиды (4*f*-элементы) и актиноиды (5*f*-элементы).

У атомов меди и хрома происходит «провал» \bar{e} с 4*s*- на 3*d*-подуровень, что объясняется большей энергетической устойчивостью образующихся при этом электронных конфигураций 3*d*⁵ и 3*d*¹⁰:



Литература: [1, 2, 3, 4, 5, 6].

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ ЗНАНИЙ

1. Сколько энергетических подуровней имеет оболочка с главным квантовым числом *n*?
2. Какими буквами обозначаются энергетические подуровни?
3. Дайте определение понятий "орбиталь", "энергетический уровень", "энергетический подуровень", "спин".
4. Какую форму имеют *s*- и *p*-орбитали?
5. Из скольких орбиталей состоит *s*-подуровень?

Лекция 20. Тема: ХИМИЯ В ЖИЗНИ ОБЩЕСТВА.

Цель: дать представление о производстве аммиака и серной кислоты, значимости охраны окружающей среды и путях решения проблем ее охраны, научить объяснять научные принципы производства, решать задачи с экологическим содержанием; расширить кругозор при подготовке мини-сообщений, а также химико-экологических рефератов; раскрыть значение химии в решении сырьевой и энергетической проблем; развивать экологическое мышление на примере важности экономии энергии и сырья в промышленности и быту; развивать навыки поиска информации в разных источниках о перспективных направлениях развития энергетического комплекса, новые источники энергии; ознакомить с ролью химии в решении энергетических и сырьевых проблем, создании новых материалов для обеспечения жизнедеятельности человека; развивать знания о прикладном значении химии, ее положительном и отрицательном влиянии на жизнь и здоровья человека; показать значение химии и использования химических знаний в медицине и фармакологии; раскрыть значение химии в создании новых лекарственных препаратов, методов лечения; воспитывать навыки здорового способа жизни; раскрыть вредное влияние употребления алкоголя и наркотических препаратов, табакокурения на здоровья человека; обобщить знания, умения и навыки применения знаний химии для использования бытовых химикатов; ознакомить с видами химических веществ, используемых в быту, составом некоторых бытовых химикатов; повторить меры безопасности во время работы с химическими веществами в быту и правила оказания первой помощи в результате ожогов, отравлений и т.п.; показать значение химических препаратов в быту, необходимость их правильного и рационального использования и утилизации этих веществ.

Количество часов: 1 час.

План

1. Химия и производство.
2. Химия в сельском хозяйстве.
3. Химия и экология.
4. Химия и повседневная жизнь человека.

Ключевые понятия и термины: полимеры, керамика, красители, волокна, композиты, имплантанты, сырье, безотходное производство, возобновляемые и невозобновляемые источники сырья, химическая промышленность, химическая технология, научные принципы производства, ПДК, токсичность, лекарства, материальное производство, биотехнологии, нанотехнологии, сырьевая проблема, энергетическая проблема, новые материалы, продовольственная проблема, острая интоксикация, синергия, мутагены, алкоголь, наркотические препараты, табакокурение, химикаты, химические вещества, химические препараты, химические продукты, химические товары, детергенты, пестициды, биоциды, пищевые добавки, строительные химикаты, бытовая химия, средства защиты растений

Химия и производство

Среди химических реакций, осуществляемых в лаборатории есть аналогичные, которые осуществляют в промышленных условиях для производства различной химической продукции (пластмассы, фармацевтические препараты, красители, удобрения, пестициды и различные химические вещества – серная, соляная и азотная кислоты, аммиак, этилен и др.).

Отрасли химической промышленности

Отрасль народного хозяйства, отвечающая за производство продукции на основе химической переработки сырья, называется химической промышленностью. Наиболее важные отрасли химической промышленности:

- неорганическая химия (производство аммиака, серной кислоты, соды)
- органическая химия (производство фенола, этилена, карбамида и т.д.)
- силикатная промышленность (производство керамики)
- нефтехимия (производство бензола, стирола)
- агрохимия (производство удобрений, пестицидов)
- производство полимеров (полиэтилен, полиэстер и др.) и эластомеров (резина, неопрен, полиуретаны)
- производство взрывчатых веществ (нитроглицерин, нитрат аммония)
- фармацевтика (производство лекарственных препаратов), производство парфюмерии и косметики (кумарин, ванилин, камфора)

Основа химической промышленности – химическая технология – наука о наиболее экономичных методах и средствах массовой химической переработки природных материалов (сырья) в продукты потребления и промежуточные продукты, применяемые в различных отраслях народного хозяйства.

Наиболее важными с точки зрения химической технологии считают производство аммиака и метанола. Эти вещества являются первостепенными звеньями, порождающими целые ряды новых производств. Так, из аммиака получают азотную кислоту (идет на производство удобрений, лекарств, красителей, пластмасс, искусственных волокон, взрывчатых веществ) или мочевины. После получения метанола возможно его использование в производстве формальдегида, который, в свою очередь идет на производство фенол-формальдегидных смол и полиметилметакрилата.

Производство аммиака

Рассмотрим процесс производства аммиака (рис. 1), в основе которого лежит реакция:



Поскольку реакция обратимая, а производство направлено на получение целевого продукта – аммиака, то необходимо подобрать оптимальные условия проведения синтеза исходя из характеристик химической реакции. Так, смещению равновесия в сторону образования аммиака будет способствовать повышенное давление.

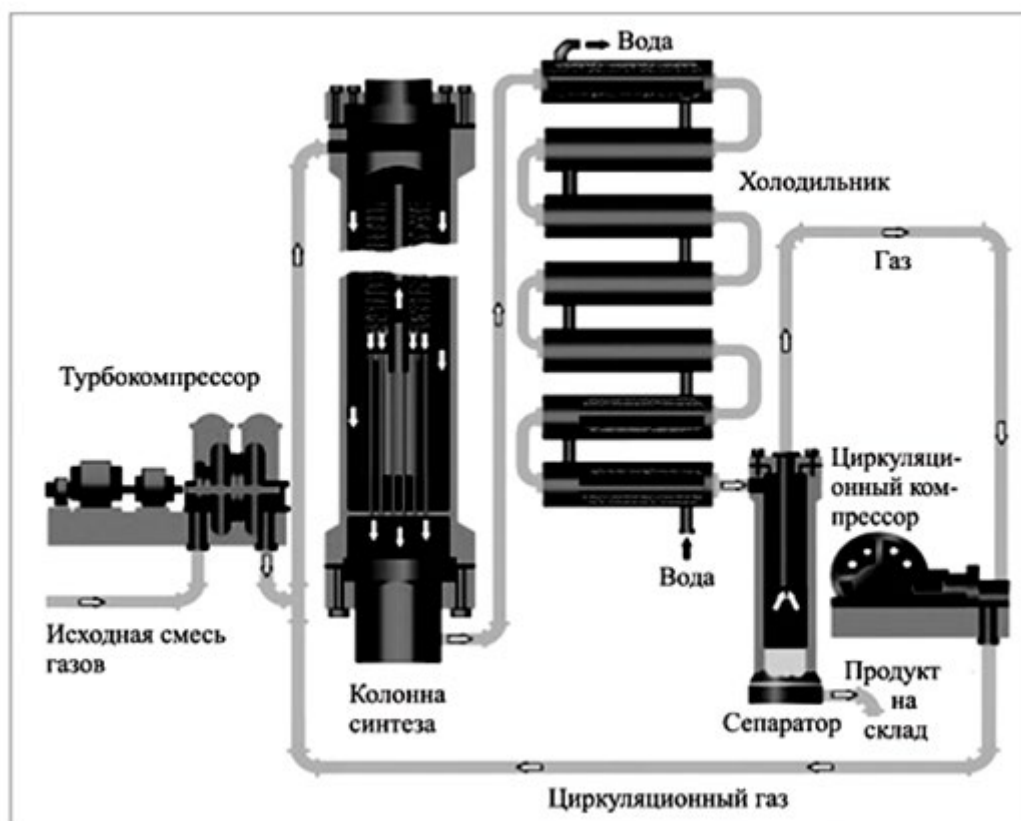


Рис. 1 Установка для получения аммиака в промышленных масштабах
 Несмотря на то, что согласно принципу Ле-Шателье, для смещения равновесия в сторону продуктов при экзотермической реакции необходимо понизить температуру, реакцию проводят при оптимальной для данного процесса температуре: 450–500 °С, поскольку при понижении температуры скорость синтеза аммиака будет очень мала.

Для ускорения синтеза, используют катализатор, в роли которого выступает восстановленное железо, активированное оксидом калия или алюминия. Однако, при указанных выше условиях равновесный выход аммиака составляет не более 20%. Поэтому синтез осуществляется по способу многократной циркуляции, т. е. непрореагировавшую смесь газов многократно возвращают в производство после отделения от нее полученного продукта.

Производство анилина

В качестве широкомасштабного производства органических веществ рассмотрим производство анилина (рис. 2). Анилин ($C_6H_5NH_2$) представляет собой простейший ароматический амин. Анилин используется для производства полиуретанов (сначала из анилина получают метилдиизоцианаты, а затем сами полиуретаны), искусственных каучуков, гербицидов красителей, взрывчатых веществ и лекарственных средств (сульфаниламидные препараты).

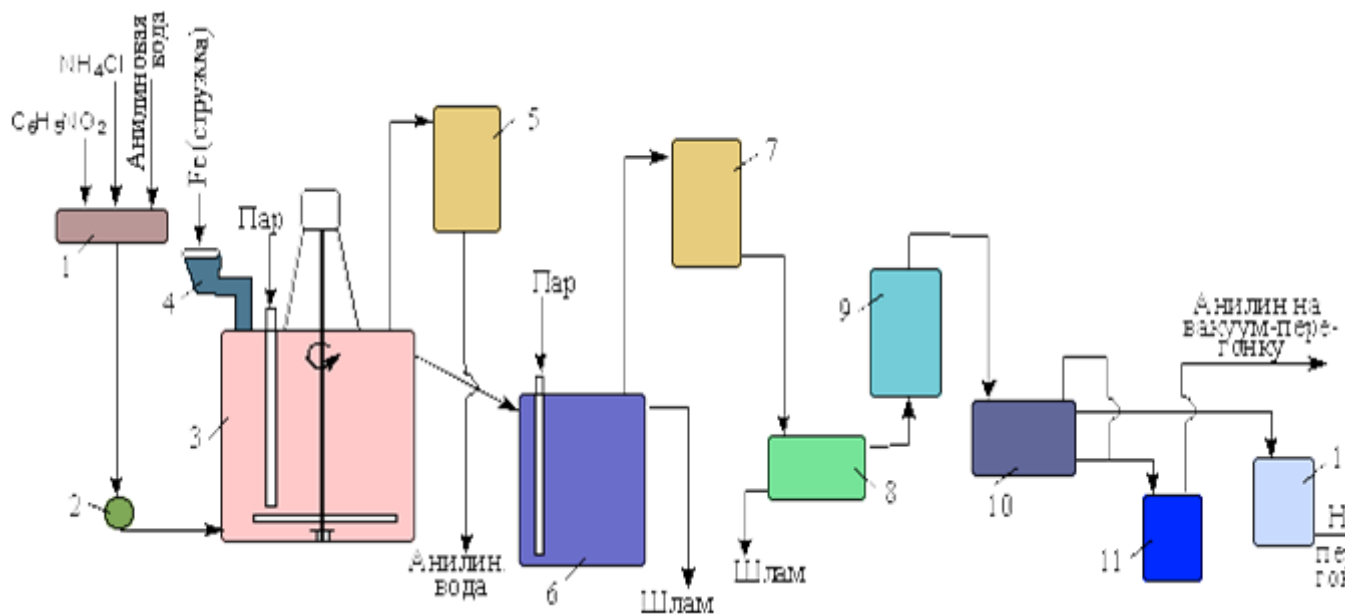
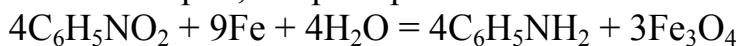


Рис. 2. Схема получения анилина путем непрерывного восстановления нитробензола чугушной стружкой: 1 — смеситель; 2 — насос; 3 — редуктор; 4 — шнековый питатель; 5, 7 — конденсаторы; 6 — аппарат для отгонки анилина; 8 — отстойник шлама; 9 — холодильник; 10 — сепаратор; 11 — сборник сырого анилина; 12 — сборник анилиновой воды

Получение анилина осуществляют в две стадии. Сначала получают нитробензол по реакции нитрования бензола смесью концентрированной азотной и серной кислот при температуре 50—60 °С, а затем осуществляют гидрирование нитробензола при температуре 200—300 °С в присутствии катализаторов, например железа:



Химия и сельское хозяйство

ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Сельское хозяйство — это отрасль экономики, направленная на обеспечение населения продовольствием, а также получение сырья для ряда других отраслей промышленности.

Применение различных химических веществ, процессов и методов химического анализа в сельском хозяйстве называют химизацией. Увеличение роста производства, а также улучшение качества сельскохозяйственной продукции, увеличение сроков её хранения и повышение эффективности животноводства и других отраслей с/х является основной целью химизации.

Выделяют несколько направлений химизации с/х, такие производство минеральных удобрений, кормов и кормовых добавок, а также стимуляторов роста; повышение плодородности почв путем внесения извести и гипса, применение химических средств защиты растений (гербицидов, зооцидов, инсектицидов, пестицидов) и т.д.

Удобрения

Все удобрения, производимые химической промышленностью можно классифицировать по нескольким признакам:

- по происхождению (минеральные, органические, органо-минеральные, бактериальные);
- по агрегатному состоянию (твердые, жидкие, суспензионные)

Минеральные удобрения – это неорганические соли, которые содержат необходимые для питания растений химические элементы. Выделяют азотные, фосфорные, калийные и микроудобрения (борные, молибденовые и т. д.), получение которых происходит при химической или механической обработке неорганического сырья или из азота воздуха. Среди минеральных удобрений различают прямые, предназначенные для питания растений, и косвенные, предназначенные для улучшения воздействия удобрений на почву. Среди прямых минеральных удобрений выделяют простые, содержащие один элемент питания – N, P, K, Mo (аммиачные, аммонийные, суперфосфаты, калийные удобрения, золы, микроудобрения) и косвенные, содержащие несколько элементов питания растений.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Органические удобрения – это вещества растительного и животного происхождения (навоз), а также продукты их переработки (торф, жмых, рыбная и кровяная мука, птичий помет и др.).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Органо-минеральные удобрения – органические и неорганические вещества, полученные путем обработки аммиаком и фосфорной кислотой торфа, сланцев или бурого угля, а также путем смешивания навоза с минеральными фосфорными удобрениями.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Бактериальные удобрения — вещества, содержащие культуру микроорганизмов, фиксирующих органическое вещество почвы и удобрений (азотобактерин, нитрагин почвенный).

Химические средства защиты растений

Для защиты растений в с/х активно используют различные пестициды, представляющие собой вещества, предназначенные для борьбы с вредными организмами. Среди пестицидов выделяют:

— *инсектициды* – средства, предназначенные для борьбы с вредными насекомыми. Выделяют хлорорганические (альдрин, ДДТ, гексахлоран и др.), фосфорорганические (тиофос, карбофос, метилмеркаптофос, дихлофос, диазинон, хлорпирифос и др.), производные карбаминовой кислоты (метилкарбамат) и др. виды инсектицидов.

— *фунгициды* — средства, предназначенные для лечения растений и почвы от грибковых заболеваний;

— гербициды — средства, предназначенные для уничтожения сорняков. Выделяют гербициды сплошного действия (убивают все виды растений) и селективного действия (поражающие определенные виды растений).

— бактерициды — средства, предназначенные для уничтожения вредных микроорганизмов;

- зооциды — средства, предназначенные для уничтожения грызунов;
- половые аттрактанты — средства, предназначенные для приманки вредителей и их уничтожения;
- репелленты — средства, предназначенные для отпугивания вредных насекомых от растений, которыми они питаются;
- хемотрериянты — средства, предназначенные для стерилизации вредных насекомых.

Химизация животноводства

Под химизацией животноводства понимают меры, предпринимаемые для повышения качества кормов и продуктивности животных, такие как производство различных кормовых добавок и стабилизаторов кормов, стимуляторов роста и различных консервантов.

Так, например, в качестве стимуляторов роста используют различные витамины, гормоны, ферменты и антибиотики. Среди стимуляторов роста выделяют гормональные и негормональные препараты. Используют препараты как природного происхождения (фитоэстрагены), так и синтетические гормоны (диэтилстильбэстрол).

Химические проблемы экологии

Экология изучает условия существования живых организмов и взаимосвязи между организмами и средой, в которой они обитают. Основным объектом экологической науки является *биосфера* — все живые организмы Земли, находящиеся во взаимодействии с физической средой Земли. Биосфера включает нижнюю часть атмосферы (25—30 км, до озонового слоя), практически всю гидросферу (реки, моря, океаны) и верхнюю часть земной коры — литосферу.

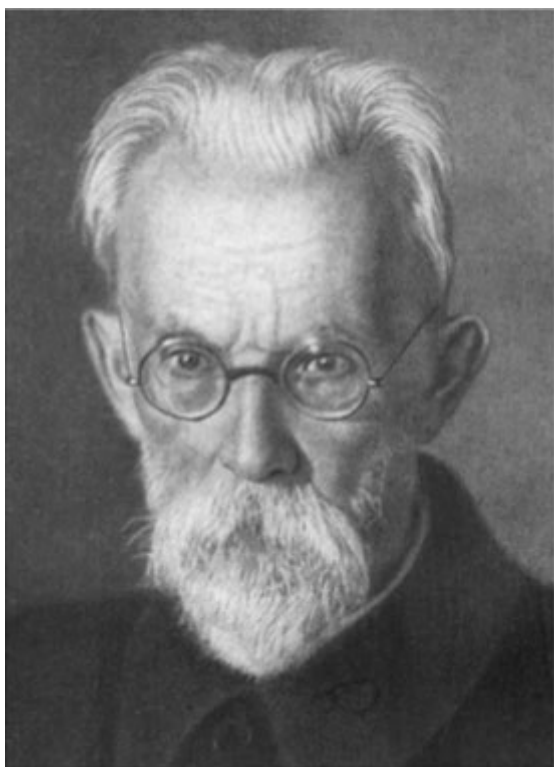


Рис. 39.1. Академик В. И. Вернадский (1863—1945)

Основы учения о биосфере были разработаны академиком В. И. Вернадским в 1920-1930 гг. (рис. 39.1).

Он вычислил количество космической энергии, которое поступает в биосферу за счет поглощения солнечных лучей хлорофиллом зеленых растений, и определил циклы миграции химических элементов и энергии с участием живого вещества. За миллиарды лет существования жизни на Земле в процессе фотосинтеза растения поглотили огромное количество солнечной энергии и превратили ее в энергию химических связей в органических соединениях.

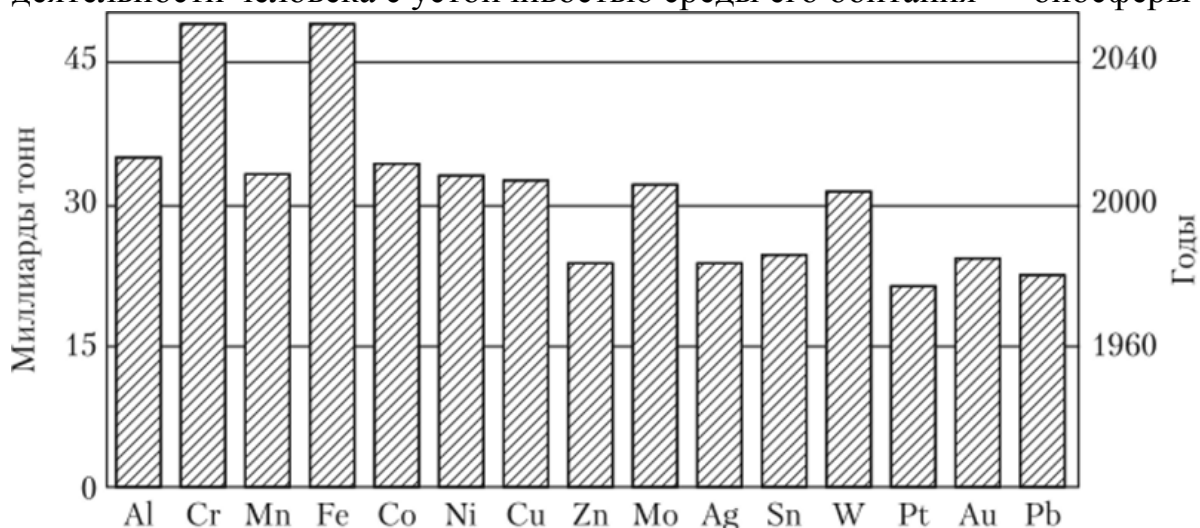
С точки зрения термодинамики, в биосфере, которая представляет собой открытую систему, идут эндотермические процессы, сопровождаемые уменьшением энтропии. Такие процессы могут идти за счет обмена энергией и веществом с внешней (по отношению к биосфере) средой, энтропия которой возрастает.

Во второй половине XX в. производственная и хозяйственная деятельность человека достигла такого уровня, что техногенные массы веществ (в том числе отходов) и количества вовлеченной в деятельность человека энергии стали сопоставимыми с естественными потоками в биосфере. Количественные оценки потребления человеком энергии очень трудны и ненадежны, но можно, например, отметить, что уже после опубликования работ В. И. Вернадского массовая замена поездов как средства передвижения на автомобили привела к десятикратному увеличению энергетических затрат на перемещение одного человека. Согласно второму началу термодинамики (см. параграф 10.4) при сжигании топлива лишь часть полученного тепла AH может быть использована в виде свободной энергии AG , а остаток расходуется на повышение энтропии в системе. Если в качестве системы рассматривать биосферу, то это означает, что часть энергии идет на образование отходов, рассеивающихся в окружающей среде и загрязняющих ее. По предварительным оценкам экологов, из каждой тонны сырья в среднем получается 900 кг отходов. Кроме этого, часть вырабатываемой энергии рассеивается в форме тепла, создающего опасность нарушений естественных тепловых потоков на Земле, что, в свою очередь, чревато снижением урожаев, гибелью лесов — основных природных «реакторов», очищающих воздух, уменьшением запасов пресной воды при таянии вечных снегов и т.д. В промышленное производство и хранение отходов вовлекаются все большие площади земной поверхности, в результате чего сокращаются посевные площади, а их новое увеличение часто происходит за счет лесов. Таким образом, оказались затронуты условия существования людей, а также животного и растительного мира в глобальном масштабе.

Постоянно растущее производство использует и возрастающее количество природных ресурсов. В качестве примера на рис. 39.2 показана оценка расходования разведанных мировых запасов некоторых металлов. Мы видим,

что в начале третьего тысячелетия природные запасы большинства металлов уже исчерпаны, и человек может использовать лишь продукты их вторичной переработки. С целым рядом примеров производственных процессов, рационально использующих ценные отходы, мы познакомились в параграфе 38.5.

Таким образом, сочетать неотвратимый прогресс производственной деятельности человека с устойчивостью среды его обитания — биосферы не-



Расходование разведанных мировых запасов некоторых металлов

возможно, идя лишь по пути дальнейшего наращивания производства, потребления энергии и, соответственно, новой массы отходов. Сохранить устойчивое развитие биосферы можно лишь на основе научного экологического анализа и рациональной деятельности, направленной на создание безотходных ресурсо- и энергосберегающих технологий. Согласно В. И. Вернадскому, это означает переход к новому эволюционному состоянию биосферы, для которого он принял термин «*ноосфера*» — «мыслящая» оболочка Земли. В конце жизни, в 1944 г., Вернадский сформулировал условия, необходимые для создания ноосферы, важнейшими из которых являются расширение границ биосферы и выход человека в космос, освоение новых мощных источников энергии, в том числе — солнечной, исключение войн и оружия массового уничтожения из жизни общества.

Роль химии в жизни человека

Химия — не только научно-теоретическая дисциплина. Это одна из самых применимых на практике наук. Ее открытиями пользуются промышленность, сфера услуг и просто любая семья.

Химия в быту

Каждая современная семья использует огромное количество средств бытовой химии — на кухне, в ванной, гостиной, спальне. Они помогают экономить время, сохранять здоровье, поддерживать чистоту, создавать красивый интерьер, выращивать растения, ухаживать за автомобилями.

Вот только некоторые из этих средств:

- стиральные порошки, мыло;
- шампуни;
- клеи, краски, лаки;
- пятновыводители, очистители, крема для обуви;
- удобрения, вещества для защиты домашних растений от насекомых, болезней.

Так, при стирке активные вещества вступают в реакцию с грязью, в результате чего она как бы отталкивается от ткани. В хозяйственном мыле – это обычная щелочь природного происхождения, в порошках – синтетические ПАВ. Для создания красок тоже используют химию: едкий натр в гуаши, олифа – в масляных разновидностях.

Однако химия оставила свой след и в привычных операциях. Когда готовят пирог, то смешивают соду и лимонный сок. Происходит процесс растворения соды и выделения углекислого газа CO_2 . Он пробивает себе выходы, и тесто поднимается.

Очистка металлической посуды от накипи с помощью лимонной кислоты производится в результате растворения твердых карбонатных пленок (накипи) в кислой среде.

Химия и человеческий организм

Человек – это сложная система, состоящая из различных элементов и органических веществ. Но требуется постоянное их пополнение. Кальций, калий, кислород, фосфор, аминокислоты – все это должно поступать в организм с едой.

Влияние внешних веществ по-разному воздействует на человека. Так, принятие аспирина с помощью химических реакции разжижает кровь. Для одного человека, с густой кровью и склонностью к тромбам, - это спасение. Для другого, с нарушением свертываемости крови, применение этого лекарства может довести до летального исхода.

Поэтому химические вещества или продукты с ними сопровождаются инструкциями, как обезопасить себя.

Пример: уксусную кислоту нельзя употреблять, не разбавив большим количеством воды. При работе с чистящими гелями, пастами, надо надевать перчатки. Нельзя употреблять слишком много соли из-за накопления натрия, ведущего к отекам.

Химия в промышленности

На химических реакциях основано большинство промышленных производств мира.

Так, благодаря промышленной химии, получают:

- лекарства;
- продукты питания;
- пластиковые, резинотехнические изделия;
- бензин;
- бумажные изделия;
- синтетические ткани;

- строительные и отделочные материалы;
- металлы и сплавы с новыми свойствами для медицины, космоса, электроники;
- кисломолочную продукцию и многое другое.

Как отдельный комплекс выделяют химическую промышленность, состоящую из фармацевтической, нефтехимической, горно-химической отраслей. Общество получает от них значительный объем продукции.

Значение химии в нашей жизни

Влияние химии на качество жизни человека двояко. Она способна как помогать, так и наносить вред человеку и окружающей среде.

Вредное воздействие

Несмотря на огромную пользу, химия способна причинить вред. От стиральных порошков может возникнуть раздражение на коже, особенно у детей.

Лаки и некоторые краски при продолжительном вдыхании способны привести к интоксикации с головокружением, тошнотой, слабостью.

Удобрения при передозировке накапливаются в плодах и зелени, приводя к поражению желудочно-кишечного тракта.

Но наибольший вред способны привести пищевые химические добавки с кодом «Е», особенно если они не прошли длительного изучения или если их употреблять в больших количествах с едой.

Пример: модифицированный крахмал в йогуртах способен пагубно влиять на поджелудочную железу. А волокна, обработанные специальными химикатами для прочности и сохранения яркой окраски, вызывают аллергические дерматиты. Особенно это характерно для продукции одной из азиатских стран.

Чтобы оградить свой организм от вредного воздействия, следует:

- соблюдать меры предосторожности, если используются такие вещества;
- не приобретать продукцию, производитель которой неизвестен;
- питаться полезной натуральной едой, ограничивая вкусные, но вредные продукты.

Эти простые правила позволят без риска для здоровья пользоваться всеми достижениями современной химии.

Польза химии

Вещества, полученные химическим путем, используют в медицине. Они помогают сохранить больным людям жизнь, поддерживают здоровье.

Одно из достижений – способность улучшать вкусовые качества: сахар, ванилин – тому наглядный пример.

В доме химические вещества убивают микробов, поддерживают комфортный микроклимат в квартире, дают тепло.

Сельским жителям и сельскохозяйственным предприятиям помогают обезопасить поле, сад, огород, приусадебное хозяйство, птицефабрику, повысить урожайность или надои. Это дает возможность обеспечивать едой жителей планеты.

Интересные факты о химии в повседневной жизни

Несколько любопытных фактов, где еще мы можем наблюдать химические реакции:

1. Абсорбция – это способность поглощать что-либо. Например, активированный уголь захватывает вредные, болезнетворные соединения. Однако такими же способностями обладает обычный рис. Если в слишком соленый суп опустить мешочек с этим злаком, то соль впитается в него, и суп будет спасен.
2. Мозг – это минилаборатория, в которой ежеминутно происходит около ста тысяч химических реакций.
3. Садовые и дикie яблоки, оставленные в разрезанном виде, через 5-10 минут становятся буроватыми. Но они не испортились. Это произошла реакция окисления железа, содержащегося в мякоти. Но в воздухе железо соединилось с кислородом, и произошло образование оксида.

Литература: [1, 2, 3, 4, 5, 6].

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ ЗНАНИЙ

1. Инструкция по безопасности с бытовыми химикатами.
 2. Маркировка химикатов.
 3. Определение групп товаров бытовой химии.
 4. Значение химических препаратов в быту.
 5. Правила утилизации бытовых химикатов.
 6. Как влияет недостаток жизненнонеобходимых элементов на организм человека?
 7. Какие заболевания развиваются при нехватке и избытке жизненнонеобходимых элементов.
 8. Применение химикатов в быту.
 9. Определение групп товаров.
 10. Пищевые добавки.
 11. Строительные химикаты в быту.
-
1. [Габриелян О. С. Химия. 10 класс. Углубленный уровень : учебник / О. С. Габриелян, И. Г. Остроумов, С. Ю. Пономарев. — 2-е изд., стер. — М. : Дрофа, 2014. — 366 с. : ил.](#)
 2. [Ерохин Ю. М. Химия : учебник / Ю. М. Ерохин. — 18-е изд., стер. — М. : Академия, 2014. — 400 с.](#)
 3. [Рудзитис Г. Е. Химия. Основы общей химии. 11 класс : учебник / Г. Е. Рудзитис, Ф. Г. Фельдман. — 14-е изд. — М. : Просвещение, 2014. — 159 с.](#)
 4. [Рудзитис Г. Е. Химия. Органическая химия. 10 класс : учебник / Г. Е. Рудзитис, Ф. Г. Фельдман. — 15-е изд. — М. : Просвещение, 2014. — 192 с.](#)

5. [Саенко О. Е. Естествознание : учеб. пособие / О. Е. Саенко, Т. П. Трушина, О. В. Арутюнян. — М. : КНОРУС, 2015. — 364 с.](#)
6. [Химический энциклопедический словарь / гл. ред. И. Л. Кнунянц. — М. : Советская энциклопедия, 1983. — 788 с.](#)