

**Министерство образования и науки РФ
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Сибирский федеральный университет»
Торгово-экономический институт**

ПРИКЛАДНАЯ ХИМИЯ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ И ВАРИАНТЫ КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ

для студентов направления подготовки 38.03.07 Товароведение
(профиль 38.03.07.05 Экспертиза товаров во внутренней и внешней торговле)
заочной формы обучения

Красноярск 2017

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Место дисциплины в структуре ООП	5
Требования к результатам освоения дисциплины	5
Общие методические указания	7
Методические указания по разделам курса «Прикладная химия»	
Тема 1. Теоретические основы органической химии	8
Тема 2. Углеводороды	11
Тема 3. Кислородсодержащие органические соединения	17
Тема 4. Углеводы	25
Тема 5. Азотсодержащие органические соединения, аминокислоты. Белки	31
Тема 6. Теоретические основы термодинамики. Термохимия	36
Тема 7. Химическая кинетика и катализ	45
Темы 8-9. Теоретические основы коллоидной химии. Дисперсные системы	52
Тема 10. Поверхностные и сорбционные процессы	64
Порядок выполнения контрольной работы по прикладной химии	72
Перечень заданий к контрольной работе по прикладной химии	74
Перечень вопросов для контроля усвоения курса	83
Учебно-методическое обеспечение дисциплины	89

ВВЕДЕНИЕ

Среди различных современных отраслей знаний крупнейшей является химия. В настоящее время искусственно получают миллионы веществ, которых нет в природе. Многие из них применяются для производства товаров народного потребления. В связи с этим очень важна роль химии в подготовке товароведов-экспертов. Обосновать и создать условия, обеспечивающие качественное хранение товаров, под силу исключительно специалисту с достаточной химической подготовкой. Только на основе прочных химических знаний товаровед может хорошо разбираться в свойствах и качестве разнообразных товаров.

Целью дисциплины является усвоение знаний, приобретение умений и навыков использования химических знаний, необходимых для успешного решения профессиональных задач в области товароведения и экспертизы качества потребительских товаров.

Основными задачами изучения дисциплины «Прикладная химия» в профессиональной подготовке бакалавров товароведного направления являются следующие:

- ознакомление с особенностями состава, строения и основными свойствами высших классов органических соединений: белков, жиров, углеводов;

- освоение основ химии высокомолекулярных соединений, особенностей физико-химических свойств и поведения высокодисперсных и высокомолекулярных систем;

- ознакомление с принципами и путями управления химическими процессами;

- освоение студентами основных закономерностей протекания поверхностных явлений;

- развитие умений получать, обрабатывать, анализировать, оформлять и представлять в соответствии с требованиями метрологии данные экспериментальных определений, в том числе с применением компьютерной обработки данных;

- развитие у студентов практических навыков работы с реактивами, химической посудой и инструментальным оборудованием, используемых в товароведении при оценке показателей качества продукции и проведении товарной экспертизы.

Особенностью изучения дисциплины является необходимость восприятия студентом чрезвычайно обширного массива химической информации, излагаемой на современном научном уровне, в крайне сжатый временной интервал. Данное обстоятельство делает невозможным механическое запоминание учебного материала. Поэтому специфика построения и изучения курса призвана активизировать у студентов логическое мышление, формировать способность к обобщению, анализу и синтезу, систематизации транслируемых знаний.

Формы организации учебного процесса по дисциплине. В учебных планах подготовки бакалавров направления «Товароведение» по дисциплине «Прикладная химия» предусмотрены аудиторная и самостоятельная формы работы. Аудиторная работа включает посещение студентами лекций, выполнение лабораторных заданий под руководством преподавателя на практических занятиях.

Однако основным видом учебных занятий студентов заочной формы подготовки является самостоятельная работа над учебным материалом. Она складывается из следующих элементов: изучение материала по учебникам и учебным пособиям, заочное выполнение контрольной работы, самоподготовка к лабораторным занятиям.

Сроки изучения дисциплины. Дисциплина изучается в течение второго семестра подготовки студентов-бакалавров заочной формы обучения. Изучение курса прикладной химии студентами базируется, в основном, на самостоятельной работе. В связи с этим целью настоящего пособия является предложение студентам методических указаний, направляющих и ориентирующих их на глубокое теоретическое изучение материала в соответствии с требованиями государственного стандарта к содержанию дисциплины, а также на практическое приложение полученного знания.

Для оказания реальной помощи студентам-заочникам в изучении курса автор при составлении пособия решал следующие задачи: определение круга основных вопросов по каждой теме; предложение методических указаний для последовательного самостоятельного изучения всех разделов темы и вопросов для самоконтроля, подбор вариантов контрольных работ, предложение библиографических источников. В связи с вышесказанным данную методическую разработку можно рассматривать как руководство для самостоятельного освоения теоретического материала дисциплины и выполнения студентом контрольной работы.

МЕСТО ДИСЦИПЛИНЫ В СТРУКТУРЕ ООП

Дисциплина «Прикладная химия» является дисциплиной базовой части основной образовательной программы направления подготовки «Товароведение» (Б1.Б.6). Её изучение предусмотрено рабочей программой дисциплины во втором семестре с трудоёмкостью 4 зачетных единицы (144 часа).

Для успешного освоения дисциплины «Прикладная химия» студенты, осуществляющие подготовку по направлению подготовки Товароведение, должны:

знать:

- основные законы химии (периодический закон химических элементов, законы термодинамики, закон разбавления Оствальда и др.);
- основные теории химии (атомно-молекулярное учение, теория электролитической диссоциации, теория строения органических соединений, квантомеханическую модель строения атома);
- зависимость свойств веществ от вида химической связи;
- закономерности протекания химических реакций;

уметь:

- прогнозировать свойства элементов и их важнейших соединений, исходя из положения в периодической системе химических элементов;
- применять теоретические знания при решении химических задач;
- проводить химические расчеты;

владеть:

- навыками работы в химической лаборатории с реактивами и стеклянной посудой;
- элементарными знаниями техники безопасности;
- приемами расчетов по химическим формулам.

В процессе изучения курса «Прикладная химия» студенты получают базисные знания, необходимые для лучшего понимания и усвоения таких специальных дисциплин, как биохимия, материаловедение, химия полимеров и красителей, основы товароведения промышленных и продовольственных товаров, стандартизация и метрология и других.

ТРЕБОВАНИЯ К РЕЗУЛЬТАТАМ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ

Процесс изучения дисциплины «Прикладная химия» направлен на формирование у будущего выпускника – бакалавра товароведения следующих общепрофессиональных компетенций:

1. Способность применять знания естественнонаучных дисциплин для организации торгово-технологических процессов и обеспечения качества и безопасности потребительских товаров (ОПК-5).

В результате изучения курса студент должен:

знать:

научные основы химии органических соединений, высокомолекулярных и дисперсных систем;

принципы и пути управления химическими процессами, сопровождающими разные стадии жизненного цикла товара;

основные понятия и методы естественнонаучных дисциплин в объеме, необходимом для профессиональной деятельности;

уметь:

планировать и осуществлять химический эксперимент, анализировать и интерпретировать полученные результаты, формулировать выводы;

использовать химические знания для решения профессиональных задач, связанных с обеспечением качества и безопасности потребительских товаров;

пользоваться возможными источниками информации по вопросам курса (справочная, научная литература, периодические издания, Internet-ресурсы);

владеть:

способностью к постановке целей и выбору путей их достижения;

навыками работы в химической лаборатории;

приемами составления структурных формул веществ и проведения расчетов по химическим формулам.

ОБЩИЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Методика самостоятельной работы над курсом

При изучении курса «Прикладная химия» придерживайтесь следующего порядка:

1.Прежде всего, ознакомьтесь с методическими указаниями по каждой теме курса.

2.Изучайте материалы по рекомендованным учебникам и учебным пособиям последовательно, согласно программе.

3.Изучаемый материал учебника конспектируйте. Проработав тему, запишите в конспект ответы на вопросы для самопроверки.

4.Особое внимание обращайтесь на усвоение понятий, определений, законов.

5.Если при изучении курса появятся неясные вопросы, их необходимо своевременно выяснить на аудиторных занятиях или путем письменной консультации с преподавателем.

Лекции. В помощь студентам по важнейшим разделам курса читаются лекции. Их цель – дать в сжатом виде наиболее существенный и трудный материал по изучаемому курсу.

Лабораторные занятия. Лабораторные работы по прикладной химии позволяют студенту углубить свои знания и прививают целый ряд важных практических навыков.

Консультации. Если у студента возникают затруднения при изучении материала курса, он может получить консультацию преподавателя. Также преподаватель может оказать методическую помощь по процессу организации самостоятельной работы и иным организационным вопросам.

Экзамен. К сдаче экзамена допускают студента, который выполнил заочно контрольную работу, прошёл по ней устное собеседование и защитил сделанные на практических занятиях лабораторные работы, предусмотренные рабочей программой по дисциплине. Экзаменатору студент предоставляет зачётную книжку и рабочий журнал с пометкой преподавателя о выполнении и защите всех лабораторных работ.

Контрольная работа. Студент, обучающийся по заочной форме подготовки, в процессе изучения курса прикладной химии должен выполнить контрольную работу и пройти по ней устное собеседование с преподавателем. К выполнению контрольной работы приступают в момент, когда изучена нужная часть курса и разобраны решения примеров, приведённых перед задачами к конкретным темам контрольного задания.

Работа, выполненная по произвольно выбранному варианту, *зачитываться не будет.* Контрольная работа должна быть выполнена в срок, *предусмотренный учебным графиком.* При выборе номеров своих заданий руководствоваться указаниями.

ТЕМА 1. Теоретические основы органической химии

Основные вопросы

Теория химического строения органических соединений А.М. Бутлерова. Структурные понятия: углеродный скелет, радикал, функциональная группа. Изомерия.

Основы классификации органических соединений по углеродному скелету и функциональным группам. Гомология и гомологические ряды в органической химии. Принципы систематической номенклатуры ИЮПАК.

Молекулярные модели и стереохимические формулы. Пространственная изомерия органических соединений (конформационная, геометрическая, оптическая). Асимметрический атом углерода. Понятие о стереохимической номенклатуре (D,L-, E,Z-, и R,S-номенклатура).

Роль валентных электронов в образовании химической связи. Типы связей в органических молекулах (ковалентные, ионные, координационные, водородные). Электронно-точечные формулы (формулы Льюиса), правило октета, обобщенные и неподеленные электронные пары, формальные заряды атомов в молекуле. Квантово-механическое описание химической связи. Перекрывание атомных орбиталей как необходимое условие образования ковалентной связи: σ - и π -связи. Гибридизация атомных орбиталей (sp^3 , sp^2 , sp).

Электронное строение и реакционная способность. Перераспределение валентных электронов как сущность химических процессов. Способы разрыва ковалентной связи (гомолитический, гетеролитический). Промежуточные реакционноспособные частицы (радикалы, карбокатионы, карбанионы). Факторы, влияющие на распределение электронной плотности в молекуле. Понятие об индуктивном и мезомерном эффектах, электронодонорных и электроноакцепторных заместителях.

Понятие о механизмах органических реакций. Механизм реакции как последовательность элементарных стадий. Одно- и многостадийные реакции, понятие о переходном состоянии и интермедиате. Современная классификация органических реакций: по результату, способу разрыва ковалентной связи и типу атакующего реагента (радикальные, электрофильные, нуклеофильные).

Кислотность и основность органических соединений. Понятие о протонной и электронной теориях (теории Бренстеда и Льюиса). Основные типы органических кислот и оснований. Относительная сила кислот и оснований, единицы их количественной характеристики (рКА и рКВ). Значение понятий кислотности и основности для объяснения реакционной способности органических соединений.

Методические указания

Изучение темы начните с рассмотрения основных положений теории химического строения органических соединений А.М.Бутлерова (так

называемая *структурная теория*). После этого остановитесь на вопросе классификации органических соединений. Выясните суть понятий «углеродный скелет» и «функциональная группа».

Углеродный скелет – это *каркас* органической молекулы, он представляет собой последовательность химически связанных между собой атомов углерода. Во многих химических реакциях углеродный скелет остается неизменным. Углеродные скелеты бывают циклические, в которых углеродная цепь замкнута в цикл и алифатические, в которых углеродная цепь не замкнута. Кроме того, скелеты бывают разветвленные и неразветвленные: в неразветвленных скелетах каждый атом углерода связан с одним или двумя атомами углерода, а в разветвленных скелетах хотя бы один атом углерода связан с тремя или четырьмя атомами углерода:

Атомы углерода в скелетах различают по числу химически связанных с ними других атомов углерода. Если данный атом углерода связан с одним атомом углерода, то его называют первичным, с двумя – вторичным, тремя – третичным и четырьмя – четвертичным.

Функциональные группы образуют все атомы, кроме водорода или группы атомов, связанные с атомом углерода. Функциональные группы - это активные центры органических молекул. Именно они чаще всего испытывают химические превращения и определяют многие химические и физические свойства органических соединений. Выучите важнейшие функциональные группы.

Соединения, имеющие одинаковые функциональные группы, но отличающиеся числом атомов углерода, обладают весьма похожими физическими и химическими свойствами. Такие соединения называются гомологами. *Гомологи* – это соединения, принадлежащие одному классу, но отличающиеся друг от друга по составу на целое число групп $-CH_2$. Совокупность всех гомологов образует *гомологический ряд*.

Для наименования органических соединений преимущественно используют международную (систематическую) номенклатуру. Выучите её правила.

Одно из основных положений структурной теории связано с существованием изомеров. *Изомеры* - это вещества, имеющие одинаковый качественный и количественный состав (одинаковую молекулярную формулу), но разное строение молекул. Различают два основных типа изомерии - *структурную* и *пространственную*. Структурные изомеры отличаются друг от друга порядком соединения атомов. В пространственных изомерах порядок соединения атомов один и тот же, однако, некоторые атомы благодаря электронным или геометрическим особенностям отличаются положением в пространстве относительно других атомов. Разберитесь, какие существуют виды структурной и пространственной изомерии.

Затем рассмотрите возможные случаи взаимного влияния атомов в молекуле. Обратите внимание на то, что смещение электронных облаков (электронной плотности) в молекуле под влиянием заместителей называют

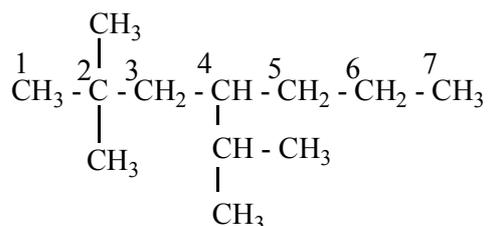
электронными эффектами. Если атом или группа атомов смещают электронную плотность на себя, то говорят, что они обладают *электроноакцепторными свойствами* и проявляют отрицательный электронный эффект. В противном случае они обладают *электронодонорными* свойствами и проявляют положительный эффект.

Смещение электронных плотностей по цепи одинарных связей называют *индуктивным эффектом* и обозначают буквой I; смещение электронной плотности, передаваемое по цепи кратных связей называют *мезомерным эффектом (M)*. Выясните, какие электронные эффекты характерны для основных функциональных групп и углеводородных радикалов.

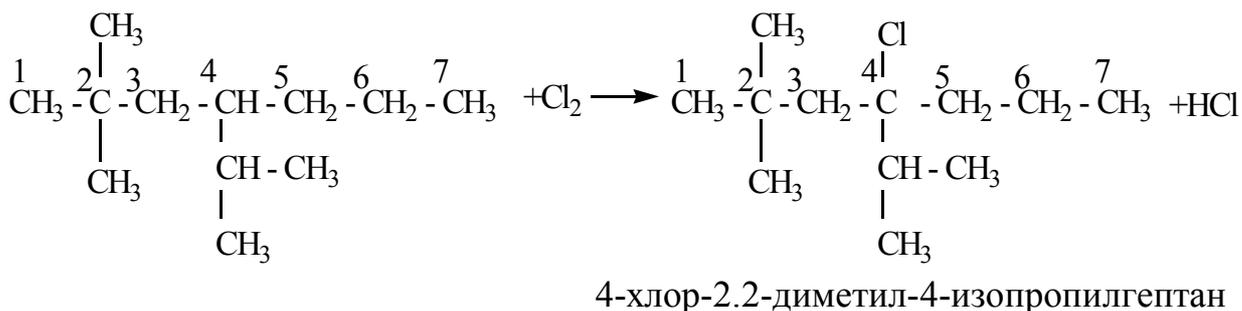
Методика решения типовых задач

Задача: Напишите полуструктурную формулу соединения 2,2-диметил-4-изо-пропилгептана. Составьте схему реакции его с хлором (1 моль, на свету).

Решение. а) Главная цепь - гептан, записываем ее и нумеруем; у второго и четвертого атома располагаем заместители; а свободные валентности у атома углерода заполняем водородом и формула имеет вид:



б) Для предельных углеводородов характерны реакции замещения, причем легче всего замещается водород при третичном атоме углерода:



ТЕМА 2. Углеводороды

Основные вопросы

Предельные углеводороды. Строение алканов, причины их пониженной реакционной способности, понятие о важнейших реакциях (галогенирование, окисление, крекинг), их промышленное значение. Механизм свободнорадикальных реакций, цепные реакции и их основные стадии (инициирование, рост цепи, обрыв цепи). Понятие об ингибиторах и инициаторах радикальных процессов. Относительная устойчивость углеводородных свободных радикалов. Понятие о циклоалканах, особенности строения и химические свойства.

Непредельные углеводороды Классификация непредельных углеводородов (этиленовые, ацетиленовые, диеновые). Особенности строения и реакционная способность. Реакции электрофильного присоединения. Правило Марковникова. Относительная устойчивость карбокатионов. Реакции полимеризации непредельных углеводородов. Основные понятия химии полимеров (мономер, макромолекула, олигомер, полимер, сополимер). Полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен.

Алкины. Гомологический ряд, физические и химические свойства. Реакции присоединения водорода, галогенов, галогенводородов, воды (реакция Кучерова, правило Эльтекова). Качественные реакции на кратную связь. Отношение к полимеризации.

Диеновые углеводороды с кумулированными, изолированными и сопряженными двойными связями. Особенности реакции присоединения. Каучуки.

Ароматические углеводороды Классификация аренов. Особенности электронного строения аренов. Условия ароматичности, правило Хюккеля. Важнейшие реакции электрофильного замещения (галогенирование, нитрование, сульфирование), их промышленное значение. Правила замещения, ориентанты I и II рода. Понятие о реакциях присоединения и окисления. Канцерогенность аренов.

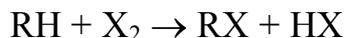
Методические указания

Начните изучение темы с простейших углеводородов – алканов и циклоалканов.

Предельные (насыщенные) углеводороды содержат только одинарные σ -связи C - C и C - H. В зависимости от строения углеродного скелета предельные углеводороды делят на алифатические (*алканы*) и циклические (*циклоалканы*). Общая формула гомологического ряда алканов C_nH_{2n+2} , циклоалканов C_nH_{2n} .

Алканы - достаточно инертные соединения, что объясняется высокой прочностью σ -связей C - C и C - H, а также их неполярностью. Эти связи могут расщепляться только под действием активных свободных радикалов. Поэтому для алканов характерны радикальные реакции, в которых атомы водорода замещаются на другие атомы или группы атомов. Важнейшие

реакции радикального замещения с разрывом связи С-Н - галогенирование при нагревании или освещении и нитрование под действием разбавленной азотной кислоты. Реакция замещения в общем виде может быть представлена схемой:



В указанных реакциях легче всего замещаются атомы водорода у третичных, затем у вторичных и первичных атомов углерода. Из реакций с разрывом связей С - С наибольшее значение имеют изомеризация и крекинг (термический или каталитический).

Циклоалканы отличаются от алканов, во-первых, тем, что в их молекулах отсутствует свободное вращение вокруг С-С связей, поэтому некоторые из производных могут существовать в виде цис-транс-изомеров. Во-вторых, циклоалканы, содержащие от трех до пяти атомов в цикле, могут присоединять водород или галогены с раскрытием цикла.

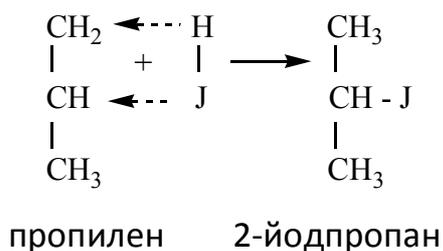
Далее перейдите к рассмотрению ненасыщенных углеводородов.

Углеводороды с двойными связями С=С - простейшие непредельные (ненасыщенные) соединения. Углеводороды с одной двойной связью называют *алкенами*, с двумя двойными связями - *алкадиенами* (или просто диенами), с тремя связями - триенами и т. д. первый представитель алкенов - $CH_2=CH_2$, в связи с чем алкены также называют этиленовыми углеводородами.

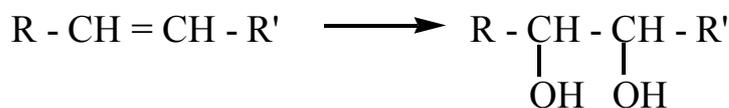
Двойная связь С=С представляет собой сочетание σ -связи, образованной sp^2 -гибридными орбиталями, и π -связи, образованной негибридными р-орбиталями. Свободное вращение заместителей вокруг двойной связи невозможно без разрыва π -связи, поэтому для алкенов характерна пространственная цис-транс-изомерия, связанная с различным расположением заместителей относительно двойной связи.

Химические свойства алкенов определяются наличием в их молекулах двойной связи. Для них характерны реакции присоединения, окисления и полимеризации.

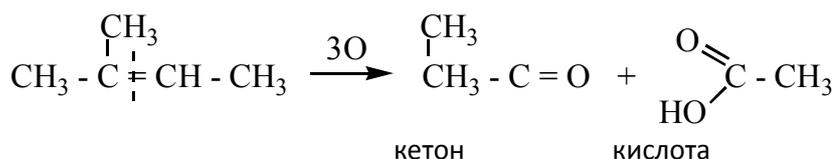
Усвойте, что реакции присоединения - это ионные процессы с участием положительно заряженных (электрофильных) частиц, протекающие в несколько стадий. К алкенам присоединяются водород, вода, галогены, галогенводороды. Присоединение воды и галогенводорода к гомологам этилена протекает по *правилу Марковникова*: атом водорода преимущественно присоединяется к более гидrogenизированному атому углерода при двойной связи.



Реакции окисления протекают под действием водного раствора перманганата калия (мягкое окисление) или при нагревании с кислотными растворами перманганата и дихромата калия (жесткое окисление). При мягком окислении разрывается только π -связь и образуются двухатомные спирты:



При жестком окислении алкенов происходит разрыв двойной связи с образованием смеси кетонов, карбоновых кислот или CO_2 .



Полимеризация алкенов протекает как реакция присоединения в присутствии катализаторов и приводит к образованию полимеров - соединений, имеющих тот же количественный и качественный состав, что и исходный алкен, но отличающихся гораздо большей молекулярной массой. Образующиеся полимеры могут иметь линейное, разветвленное и пространственное строение. Затем разберите механизмы протекания реакции полимеризации.

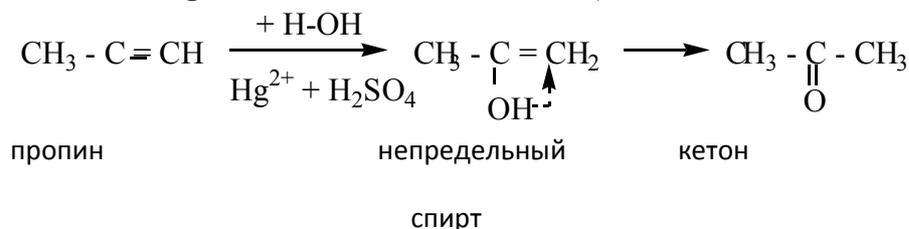
Запомните *качественные реакции* на алкены – обесцвечивание бромной воды или раствора перманганата калия.

Алкадиены (углеводороды с двумя двойными связями). Химические свойства алкадиенов зависят от взаимного расположения двух двойных связей. Диены, в которых двойные связи разделены двумя или более одинарными связями, имеют такие же свойства как и алкены. Если же двойные связи разделены одной одинарной связью, то электронные облака двойных связей взаимодействуют с образованием сопряженной π -электронной системы. Реакции присоединения к сопряженным диенам могут протекать в двух направлениях: к одной из двойных связей (1,2-присоединение) или в крайние положения сопряженной системы с образованием новой двойной связи в центре системы (1,4-присоединение). При полимеризации сопряженных диенов и их производных получают каучуки.

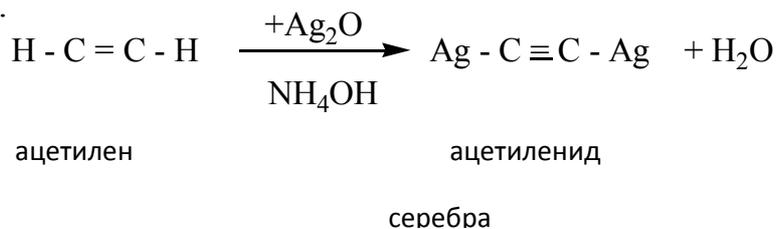
Ацетиленовые углеводороды (их также называют *алкинами*) содержат в молекуле тройную связь $\text{C}\equiv\text{C}$, состоящую из одной σ - и двух π -связей. Атомы углерода, соединенные тройной связью находятся в состоянии sp -гибридизации.

Запомните, что для ацетиленовых углеводородов характерны реакции электрофильного присоединения (Br_2 , H_2 , HNaI , H_2O), многие из которых могут протекать в две стадии. На первой стадии идет присоединение к тройной связи с образованием двойной связи, а на второй стадии -

присоединение к двойной связи. Реакции присоединения к гомологам ацетилена протекают по правилу Марковникова. Многие реакции присоединения протекают в присутствии катализаторов. Так, *присоединение воды к алкинам* (реакция Кучерова) *происходит в присутствии солей ртути (II) в кислой среде*. На первой стадии реакции образуется непредельный спирт, в котором группа -ОН находится у атома углерода при двойной связи. Такие спирты неустойчивы и в момент образования они изомеризуются в более стабильные карбонильные соединения (ацетальдегид или кетоны).



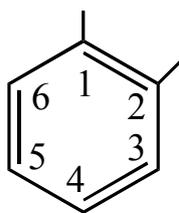
Алкины, содержащие тройную связь на краю цепи R-C≡CH, проявляют очень слабые кислотные свойства. Атом водорода при этой тройной связи может замещаться на металл под действием сильных оснований (NaNH, NaNH₂), аммиачного раствора оксида серебра или аммиачного раствора хлорида меди (I).



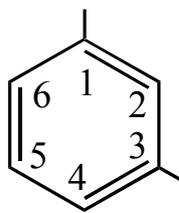
Запомните, что *качественные реакции* на алкины: обесцвечивание бромной воды и перманганата калия; образование белого осадка с аммиачным раствором оксида серебра в случае концевом положении тройной связи.

Ароматическими углеводородами (*аренами*) называют вещества, в молекулах которых содержится одно или несколько бензольных колец - циклических групп атомов углерода с особым характером связей. Арены можно разделить на два класса. К первому относятся производные бензола (например, толуол), ко второму - конденсированные (полиядерные) арены, в которых два или более бензольных колец имеют общие атомы углерода.

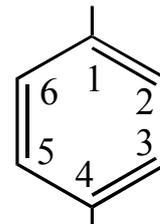
Родоначальником ряда ароматических углеводородов является ароматическое соединение с молекулярной формулой C₆H₆ - бензол. Гомологи бензола отличаются от него тем, что один или несколько атомов водорода, связанных с бензольным кольцом, заменены на предельные углеводородные радикалы. Существует только один ближайший гомолог бензола - толуол, C₆H₅CH₃. Для каждого ароматического углеводорода с большим числом атомов может существовать уже несколько изомеров, различающихся размером и положением заместителей в бензольном кольце. В гомологах с двумя боковыми цепями последние могут занимать относительно друг друга три разных положения: орто- (1,2), мета- (1,3-), пара- (1,4-).



орто -



мета-



пара

Основу ароматической системы составляет плоский шестичленный цикл (углеродный скелет) и π -электронное облако, образованное шестью электронами (по одному от каждого атома углерода). π -Электронное облако равномерно распределено по шести атомам углерода. Химическая связь между атомами углерода в бензольном кольце имеет промежуточный характер между одинарной связью С-С и двойной связью С=С.

Химические свойства бензола определяются, в первую очередь, наличием в его молекуле ароматической π -электронной системы. Эта система очень устойчива, поэтому реакции присоединения и окисления, разрушающие ее, требуют большой затраты энергии и для бензола не характерны. В отличие от непредельных углеводородов *бензол не реагирует с бромной водой и не окисляется раствором перманганата калия*. С другой стороны, в результате реакций замещения ароматическая система сохраняется. В эти реакции вступают положительно заряженные (электрофильные) частицы, которые притягиваются к π -электронной системе. Большинство реакций замещения в бензольном кольце протекает в присутствии катализаторов, которые способствуют образованию электрофильных частиц.

Гомологи бензола отличаются от самого бензола тем, что в их боковых цепях могут протекать реакции радикального замещения аналогично предельным углеводородам. Под действием сильных окислителей, например кислого раствора KMnO_4 , боковые цепи окисляются до карбоксильной группы $-\text{COOH}$ (и углекислого газа).

Важное значение имеют правила ориентации (замещения) в бензольном кольце. Если в бензольное кольцо ввести заместитель, то происходит перераспределение электронной плотности в кольце. Место вступления второго заместителя в бензольное кольцо определяется природой уже имеющегося заместителя.

Заместители (ориентанты) первого рода направляют последующее замещение преимущественно в орто- и пара-положения. К ним относятся следующие группы: $-\text{CH}_3$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{Cl}$ ($-\text{F}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$). Все эти группы (кроме галогенов) увеличивают активность бензольного кольца и облегчают вступление второго заместителя. Заместители (ориентанты) второго рода направляют последующее замещение преимущественно в мета-положение. к ним относятся следующие группы: $-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{CHO}$, SO_3H . Отличительная особенность заместителей II рода - наличие в них кратных

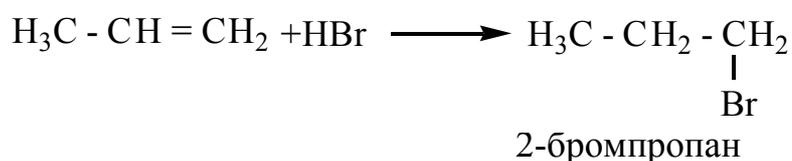
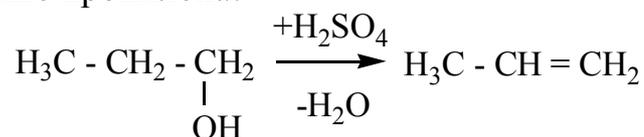
связей. Все эти заместители уменьшают активность бензольного кольца и затрудняют вступление второго заместителя.

Методика решения типовых задач

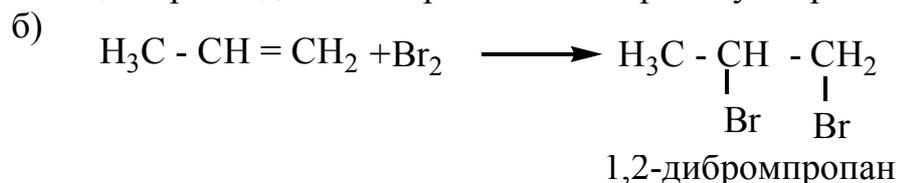
Задача: Напишите схему получения пропилена из пропилового спирта. Напишите уравнения реакций взаимодействия пропилена с а) бромоводородом; б) бромом.

Решение.

Получение пропилена:

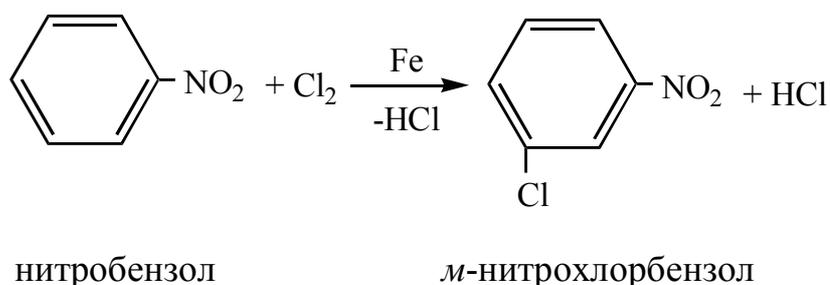


Реакция присоединения протекает по правилу Марковникова.



Задача: Напишите схему хлорирования нитробензола.

Решение. Чтобы правильно написать реакцию, надо знать правила замещения в бензольном ядре – заместители в бензольном ядре делятся на две группы: заместители первого рода направляют вновь вводимые заместители преимущественно в орто- и пара-положение и облегчают течение реакций электрофильного замещения; заместители второго рода направляют заместители преимущественно в мета-положение и затрудняют реакции электрофильного замещения. Нитробензол содержит нитрогруппу, которая является заместителем второго рода, значит, замещение будет идти в мета-положение:



ТЕМА 3. Кислородсодержащие органические соединения

Основные вопросы

Спирты и фенолы. Классификация, изомерия, номенклатура. Электронное строение гидроксильной группы. Водородные связи, кислотность и основность. Влияние на физические свойства. Реакции нуклеофильного замещения гидроксильной группы, роль кислотного катализа, понятие о реакциях элиминирования и окисления. Окисление первичных, вторичных и третичных спиртов. Дегидратация спиртов (внутри- и межмолекулярная). Представители многоатомных спиртов и фенолов (этиленгликоль, глицерин, ксилит, сорбит, гидрохинон). Понятие о простых эфирах.

Альдегиды и кетоны. Классификация, изомерия, номенклатура. Электронное строение карбонильной группы. Реакции нуклеофильного присоединения (гидратация, образование полуацеталей и ацеталей, присоединение синильной кислоты и бисульфитов). Нуклеофильное присоединение с отщеплением, образование иминов (оснований Шиффа), оксимов, гидразонов. Окислительно-восстановительные реакции.

Карбоновые кислоты и их производные. Классификация, изомерия и номенклатура. Электронное строение карбоксильной группы. Кислотность и основность. Функциональные производные карбоновых кислот: ангидриды, галогенангидриды, амиды, сложные эфиры. Механизмы реакций этерификации, гидролиза и омыления.

Сложные эфиры одноосновных и многоосновных карбоновых кислот. Номенклатура. Жиры и мыла. Состав и строение. Твердые и жидкие жиры. Высыхающие и невысыхающие масла. Реакции, характеризующие непердельность жиров. Гидрогенизация жиров. Пищевое и промышленное значение жиров. Промышленные полиэфиры (лавсан).

Гидроксикарбоновые кислоты. Гликолевая, молочная, винная, яблочная, лимонная, изолимонная кислоты. Стереохимия гидроксикислот.

Методические указания

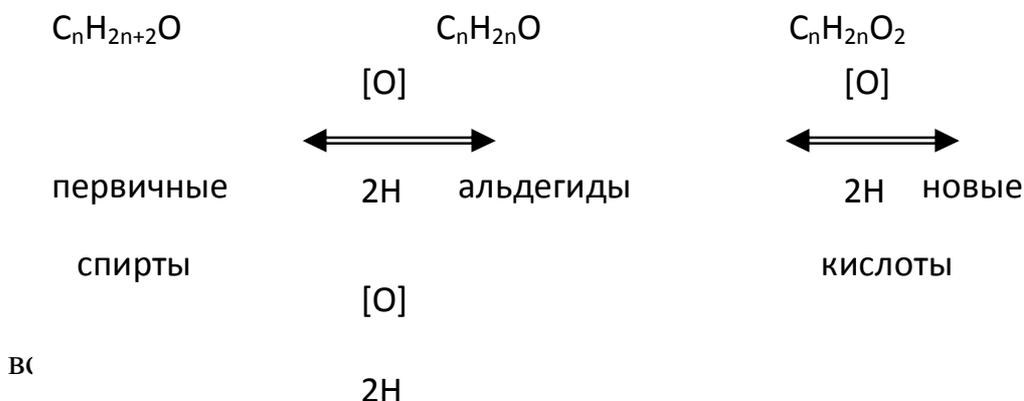
Начните изучение темы с простейших кислородсодержащих органических соединений – спиртов и фенолов.

Спиртами называют соединения, содержащие одну или несколько гидроксильных групп -ОН, связанных с углеводородным радикалом. В зависимости от характера углеводородного радикала спирты бывают алифатические, циклические и ароматические, причем у последних гидроксильная группа не связана с атомом углерода бензольного кольца. Соединения, у которых гидроксильная группа непосредственно связана с бензольным кольцом называют *фенолами*.

Обратите внимание на то, что в зависимости от числа гидроксильных групп спирты делят на одно-, двух- и трехатомные. Спирты, содержащие несколько групп -ОН, объединяют одним названием многоатомные спирты.

В зависимости от того, при каком углеродном атоме находится гидроксильная группа, различают спирты первичные, вторичные и третичные.

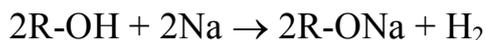
Положение спиртов в ряду кислородсодержащих соединений можно представить схемой:



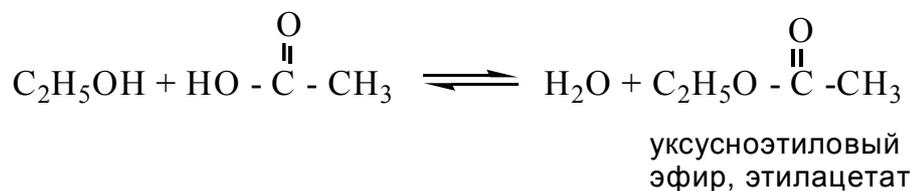
подразделяются на два основных класса:

1. Реакции с разрывом связи -OH:

а) взаимодействие спиртов с щелочными металлами с образованием алкоголятов:



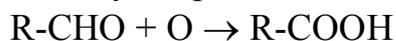
б) реакции спиртов с органическими и минеральными кислотами с образованием эфиров:



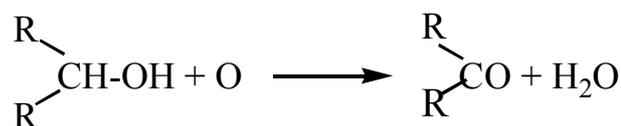
в) окисление спиртов под действием бихромата калия до карбонильных соединений. В случае первичных спиртов первыми продуктами окисления являются альдегиды:



которые в дальнейшем окислении могут переходить в кислоты:



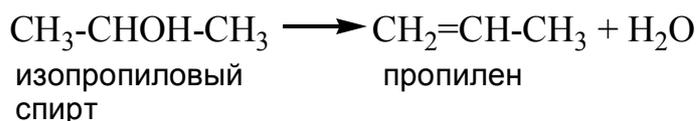
Вторичные спирты при окислении дают кетоны:



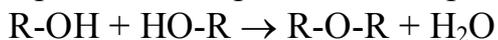
Окисление третичных спиртов, так же как и дальнейшее окисление кетонов и кислот, может происходить лишь с разрывом связей между атомами углерода.

2. Реакции, сопровождающиеся разрывом связи C-O:

а) внутримолекулярная дегидратация с образованием алкенов



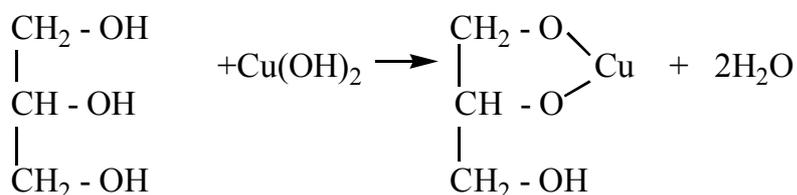
или межмолекулярная дегидратация с образованием простых эфиров:



б) замещение группы $-\text{OH}$ галогеном, например, при действии галогенводородов с образованием галогеналкилов:



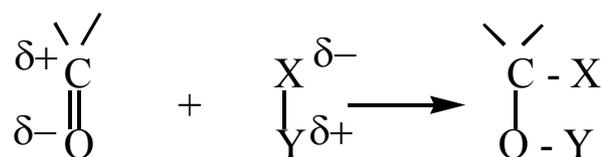
Многоатомные спирты по свойствам и способам получения похожи на одноатомные. Их отличает только качественная реакция: многоатомные спирты, содержащие две группы $-\text{OH}$ при соседних атомах углерода, образуют ярко-синий раствор со свежесаженным $\text{Cu}(\text{OH})_2$:



Наиболее известным представителем фенолов является гидроксibenзол, или собственно фенол, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$. В молекуле фенола неподеленная пара электронов атома кислорода взаимодействует с ароматическим кольцом, при этом электронная плотность у атома кислорода уменьшается, а в бензольном кольце повышается. Это приводит к усилению кислотных свойств и увеличению активности в реакциях замещения в кольце. Так, фенол, в отличие от предельных спиртов, реагирует со щелочами. Кроме того, в отличие от бензола фенол легко реагирует с бромной водой с образованием 2,4,6-трибромфенола.

Далее перейдите к изучению карбонильных соединений – органических соединений, в молекулах которых имеется карбонильная группа $>\text{C}=\text{O}$. Их подразделяют на два класса - *альдегиды* и *кетоны*. Альдегиды содержат в молекуле карбонильную группу, связанную с атомом водорода: $\text{R-CH}=\text{O}$. Кетоны содержат карбонильную группу, связанную с двумя углеводородными радикалами: R-CO-R_1 .

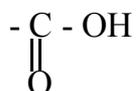
Запомните, что химические свойства альдегидов и кетонов обусловлены присутствием в их молекуле активной карбонильной группы, в которой двойная связь смещена к более электроотрицательному атому углерода. Для альдегидов и кетонов характерны реакции присоединения по двойной связи $\text{C}=\text{O}$, при этом скорость протекания реакций тем больше, чем больше положительный заряд на атоме углерода. Реакции присоединения протекают таким образом, что отрицательно заряженный фрагмент молекулы присоединяется к положительно заряженному атому углерода карбонильной группы, а положительно заряженный фрагмент - к атому кислорода:



В реакции присоединения к альдегидам и кетонам вступают H_2 , HCN , NaHSO_3 , H_2O , спирты. Присоединение водорода приводит к восстановлению карбонильных соединений до спиртов.

Кроме реакции присоединения для альдегидов характерны также реакции окисления до карбоновых кислот. Запомните, что взаимодействие альдегидов с аммиачным раствором оксида серебра (реакция серебряного зеркала) и с гидроксидом меди (II) - **качественные реакции на альдегиды**. Кетоны окисляются только под действием очень жестких окислителей с разрывом углеродного скелета и образованием смеси карбоновых кислот и CO_2 .

Карбоновыми кислотами называют соединения, содержащие карбоксильную группу:



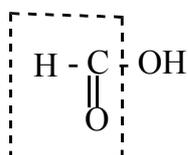
Карбоксильная группа $-\text{COOH}$ формально представляет собой сочетание карбонильной $-\text{C}=\text{O}-$ и гидроксильной $-\text{OH}$ групп, которые взаимно влияют друг на друга. В группе $-\text{CO}-$ атом углерода несет частично положительный заряд и притягивает к себе неподеленную электронную пару атома кислорода в группе $-\text{OH}$. При этом электронная плотность на атоме кислорода уменьшается и связь $\text{O}-\text{H}$ ослабевает. В свою очередь группа $-\text{OH}$ "гасит" положительный заряд на группе $-\text{CO}-$, которая из-за этого теряет способность к реакциям присоединения, характерным для карбонильных соединений.

Карбоновые кислоты - более сильные кислоты, чем спирты. В водном растворе карбоновые кислоты диссоциируют:



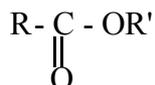
Для них характерны обычные свойства неорганических кислот. Все карбоновые кислоты - слабые по сравнению с сильными неорганическими кислотами. Сила кислот во многом определяется характером радикала, связанного с гидроксильной группой $-\text{COOH}$. Электроноакцепторные радикалы (такие, как CCl_3), оттягивающие электронную плотность от карбоксильной группы, увеличивают силу кислоты. Напротив, электронодонорные радикалы (такие, как CH_3), увеличивают электронную плотность на карбоксильной группе, уменьшают силу кислоты. Муравьиная кислота HCOOH - наименее слабая из предельных карбоновых кислот.

Муравьиной кислоте, в отличие от ее гомологов, присущи некоторые специфические свойства, связанные с наличием в ее молекуле альдегидной группы:

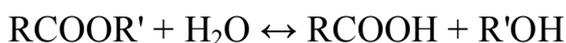


Так, муравьиная кислота вступает в реакцию серебряного зеркала", окисляясь до $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Важное свойство карбоновых кислот связано с превращением их карбоксильной группы $-\text{COOH}$ в разнообразные функциональные производные, содержащие группу $-\text{COX}$, где X - атом галогена (в галогенангидридах) или группы NH_2 (в амидах), $-\text{OR}$ (в сложных эфирах), $-\text{OCOR}$ (в ангидридах). Из всех функциональных производных карбоновых кислот наибольшее прикладное значение имеют *сложные эфиры*. Общая формула сложных эфиров:



где R и R' углеводородные радикалы (в сложных эфирах муравьиной кислоты R - атом водорода). Сложные эфиры образуются из спиртов при действии на них карбоновых кислот (или их производных - ангидридов и хлорангидридов). Главное химическое свойство сложных эфиров - способность к гидролизу. Гидролиз в кислой среде является обратимым:



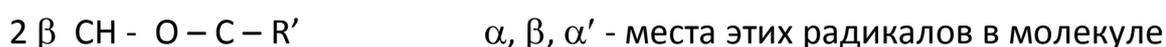
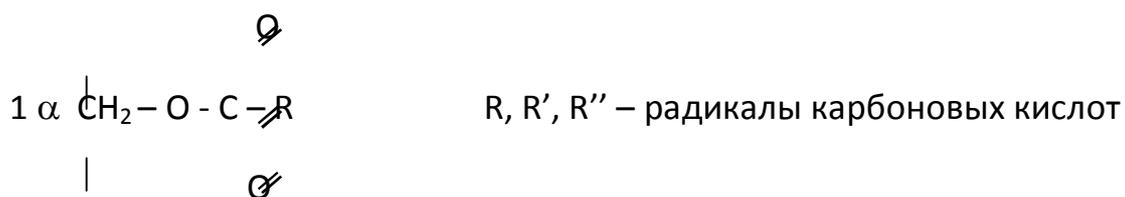
В щелочной среде образующаяся кислота превращается в соль и гидролиз становится необратимым.

Особое значение имеют *жиры*, которые представляют собой природные сложные эфиры трехатомного спирта глицерина.

Природные жиры представляют собой смесь моно-, ди- и триглицеридов, различающихся по кислотному составу. Часто природные жиры содержат в качестве примесей свободные жирные кислоты. Чаще всего в состав жиров входят насыщенные кислоты – пальмитиновая $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ и стеариновая $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$, а из непредельных – олеиновая $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ (с одной двойной связью), линолевая $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$ (с двумя двойными связями), линоленовая $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$ (с тремя двойными связями).

Жиры подразделяются по происхождению на растительные (масла) и животные (жиры). Жиры также различаются по кислотному составу, т.е. по относительному содержанию предельных и непредельных кислот. От этого зависят физико-химические свойства жиров, в том числе их консистенция и способность высыхать на воздухе. По этому признаку растительные жиры (масла) подразделяются на: жидкие масла невысыхающие, полувывсыхающие и высыхающие; твердые масла.

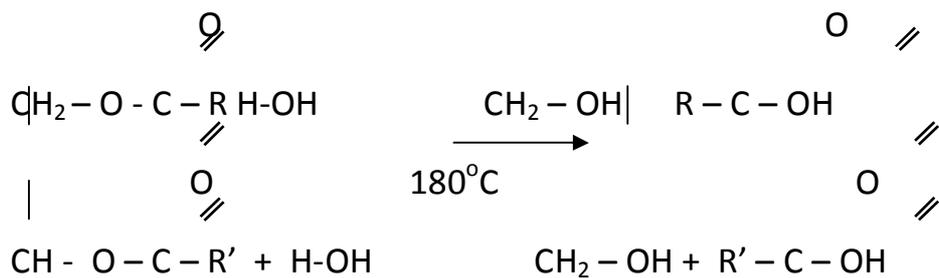
В общем виде триглицериды имеют следующее строение:



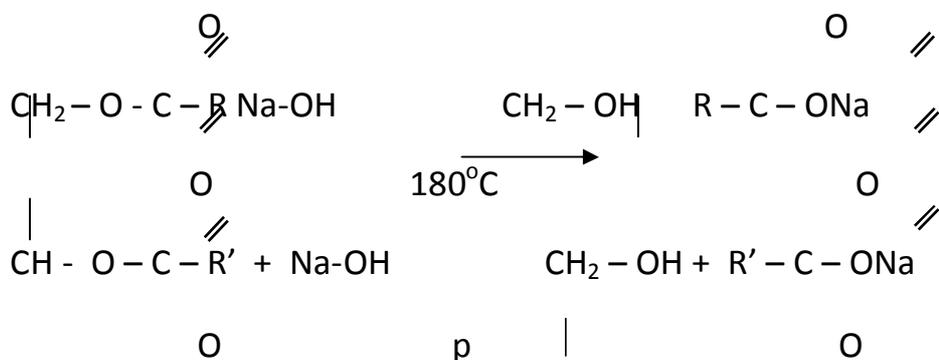
Состав жиров обуславливает их физические и химические свойства. Ознакомьтесь с физическими свойствами жиров. Обратите внимание на то, что для глицеридов характерны общие реакции сложных эфиров, и, с первую очередь, реакции омыления. Помимо этого глицериды проявляют и все те свойства входящих в них жирных кислот, которые зависят от строения радикала последних. Так, глицериды, содержащие остатки непредельных кислот, обладают способностью присоединять галогены, легко окисляются, полимеризуются.

Гидрогенизация жиров. Жидкие жиры и масла путем каталитического присоединения водорода по месту двойных связей, входящих в их состав непредельных кислот, могут быть превращены в твердые жиры. Этот метод называется гидрогенизацией (отверждением) жиров. Впервые он был разработан в 1906 г. русским ученым С.А. Фокиным, а в 1909 г. им же осуществлен в промышленном масштабе. Гидрогенизацию ведут в присутствии мелкораздробленного металлического никеля (катализирует при 60-240°C, давление газа – очищенный водород – 0.3МПа/м²). При этом непредельные триглицериды превращаются в предельные.

Гидролиз (омыление) жиров. Как сложные эфиры, жиры подвергаются гидролизу с образованием глицерина и смеси высших кислот. Реакцию гидролиза в общем виде можно представить уравнением:



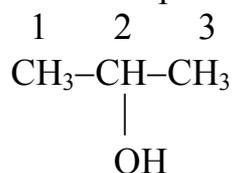
Большое значение имеет гидролиз жиров, осуществляемый путем нагревания их с водой в присутствии едких щелочей. При этом получают глицерин и смесь солей высших кислот – мыло. Этот процесс является основным в мыловаренном производстве. Он называется омылением жиров.



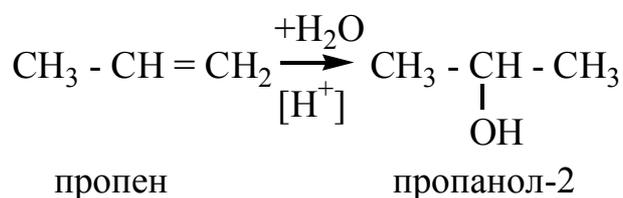
Методика решения типовых задач

Задача: Получите пропанол-2 из соответствующего непредельного углеводорода. Напишите реакцию окисления пропанола -2.

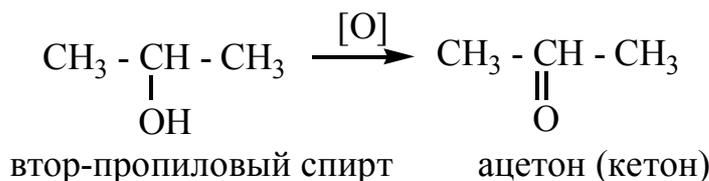
Решение. а) Исходя из названия соединения, имеющего суффикс “ол”, можем заключить, что это – спирт следующего строения:



б) Реакция его получения: исходным углеводородом будет пропен, для которого типичны реакции присоединения по разрыву π -связи, при этом следует помнить правило Марковникова: водород присоединяется к более гидрированному атому углерода. Схема реакции получения пропанола-2:

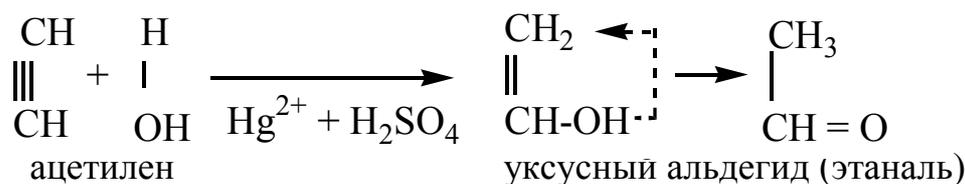


в) Реакция окисления:

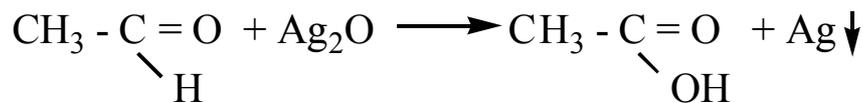


Задача: Получите уксусный альдегид из ацетилен. Какой реакцией можно подтвердить легкость окисления уксусного альдегида?

Решение. а) Уксусный альдегид получают по реакции Кучерова (катализатор: H_2SO_4 и соли ртути (II)):



б) Альдегиды окисляются слабыми окислителями: аммиачным раствором нитрата серебра или жидкостью Фелинга ($\text{Cu}(\text{OH})_2$).



уксусный альдегид (этаналь) уксусная (этановая) кислота
Кетоны этих реакций не дают.

Задача: Напишите структурную формулу триглицерида, образованного одним остатком пальмитиновой кислоты и двумя остатками олеиновой кислоты. Напишите схему щелочного гидролиза данного жира. Назовите полученные продукты.

Решение. Жиры – сложные эфиры, состоящие из остатков глицерина и высших жирных кислот. Формула соответствующего триглицерида будет иметь следующий вид:

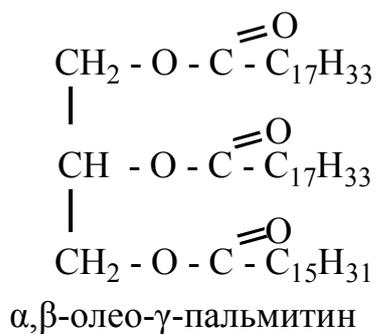
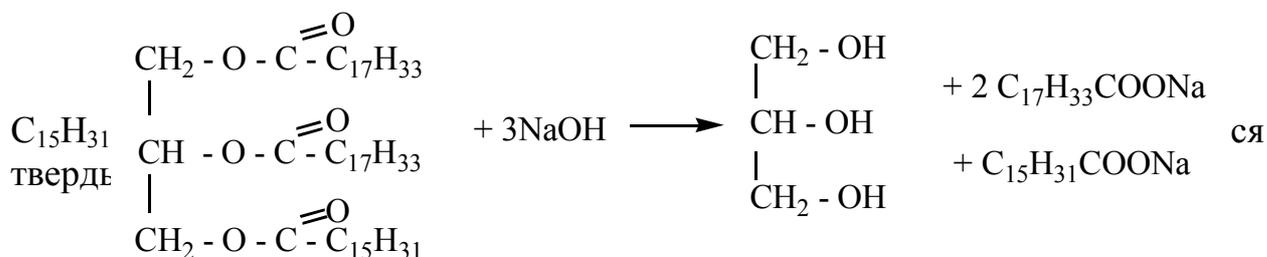


Схема щелочного гидролиза жира:



ТЕМА 4. Углеводы

Основные вопросы

Классификация и номенклатура углеводов. Моносахариды. Пентозы и гексозы, альдозы и кетозы. Стереои́зомерия моносахаридов, D- и L-ряды. Циклические формы: пиранозы и фуранозы, α- и β-аномеры. Гликозидный гидроксил, явление мутаротации. Характеристика важнейших химических свойств моносахаридов (окислительно-восстановительные реакции, образование гликозидов, простых и сложных эфиров). Понятие о природных гликозидах.

Олиго- и полисахариды. Строение и химические свойства восстанавливающих и невосстанавливающих дисахаридов (мальтоза, сахароза). Инверсия сахарозы.

Полисахариды (крахмал, целлюлоза). Строение и важнейшие химические свойства (реакция гидролиза, образование простых и сложных эфиров). Пищевое и техническое значение полисахаридов. Понятие об искусственных и синтетических подслащивающих веществах. Общее представление об искусственных и синтетических волокнах.

Методические указания

Как и предыдущие темы изучение углеводов следует начать с простейших их представителей – моносахаридов.

Моносахариды представляют собой бифункциональные соединения, в состав которых входят неразветвленный углеродный скелет, несколько гидроксильных групп и одна карбонильная группа. По числу атомов углерода моносахариды делятся на тетроза ($C_4H_8O_4$), пентозы ($C_5H_{10}O_5$) и гексозы ($C_6H_{12}O_6$).

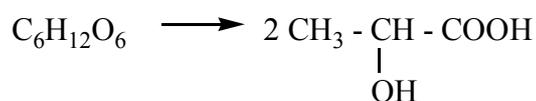
Запомните, что моносахариды с альдегидной группой называют альдозами, а с кетогруппой - кетозами.

Химические свойства моносахаридов обусловлены наличием в молекуле функциональных групп двух видов. Например, глюкоза как многоатомный спирт образует простые и сложные эфиры, комплексное соединение с гидроксидом меди (II), как альдегид она окисляется аммиачным раствором оксида серебра в глюконовую кислоту и восстанавливается водородом в шестиатомный спирт - сорбит. В полуацетальной форме глюкоза способна к нуклеофильному замещению полуацетального гидроксила на группу -OR (образование гликозидов, олиго- и полисахаридов).

Для моносахаридов характерны также реакции брожения, которые протекают с расщеплением углеродного скелета. Процесс брожения связан с расщеплением сахаров под действием ферментов (биологических катализаторов), которые вырабатываются различными микроорганизмами. Различные микроорганизмы вызывают определенный вид брожения.

1. молочнокислое брожение вызывается многими бактериями, которые содержат энзимы (ферменты), вызывающие расщепление углеводов.

Бактериальным расщеплением можно объяснить присутствие молочной кислоты в многочисленных пищевых продуктах (кислом молоке, вине, квашеной капусте, огурцах, сыре). Суммарно процесс брожения можно выразить следующим уравнением:

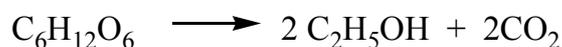


D-глюкоза

молочная кислота

2. спиртовое брожение является одним из интересных и наиболее важных биохимических процессов (с народно-хозяйственной точки зрения).

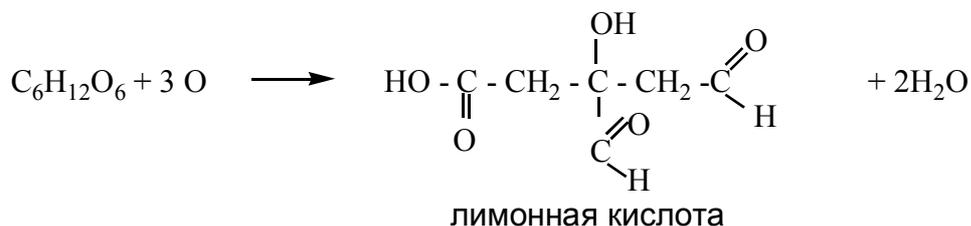
Природные сахара (виноградный, плодовой), содержащиеся обычно в соках и плодах, распадается при действии дрожжевых грибков на спирт и двуокись углерода. Выход спирта при этом 94-95% согласно уравнению: Сложный процесс распада виноградного сахара на две молекулы спирта и



D-глюкоза

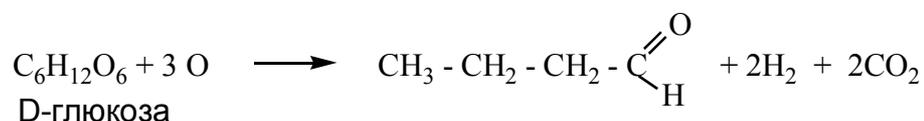
две молекулы углекислого газа протекает через ряд промежуточных стадий. Брожение вызывают энзимы (ферменты), находящиеся внутри дрожжевой клетки. Встречающиеся в природе простые сахара не используются для получения этилового спирта, т.к. они слишком дороги и количество их мало. В качестве исходного сырья используются полисахариды (целлюлоза, крахмал, свекла, производства хлопка, льна и других).

3. лимоннокислое брожение моносахаридов, в частности виноградного сахара происходит под действием энзимов плесневых грибков (цитромицетов) с выходом до 50% лимонной кислоты. Механизм и стадия превращения изучены недостаточно полно, но суммарное уравнение данного процесса можно представить в следующем виде:



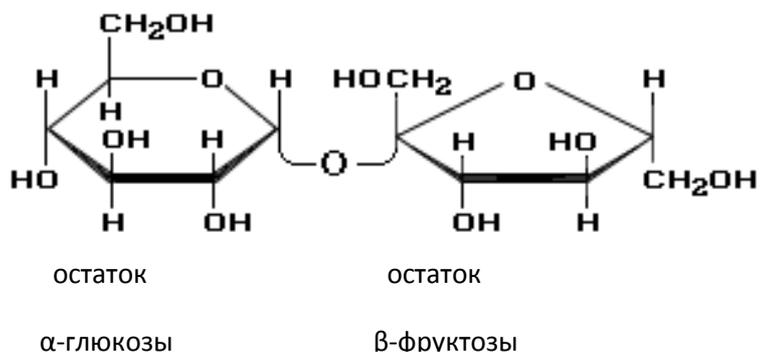
4. маслянокислое брожение.

При сбраживании сахаров под действием культур маслянокислое брожения, получается масляная кислота. Этот процесс используется в промышленности. Процессы маслянокислое брожения наблюдаются при квашении капусты и огурцов, при получении лимбургского сыра и др.



Дисахариды – это углеводы, молекулы которых состоят из двух остатков моносахаридов, соединенных друг с другом за счет взаимодействия гидроксильных групп (двух полуацетальных или одной полуацетальной и одной спиртовой).

Примером наиболее распространенных в природе дисахаридов является сахароза (свекловичный или тростниковый сахар). Молекула сахарозы состоит из остатков глюкозы и фруктозы, соединенных друг с другом за счет взаимодействия полуацетальных гидроксидов.

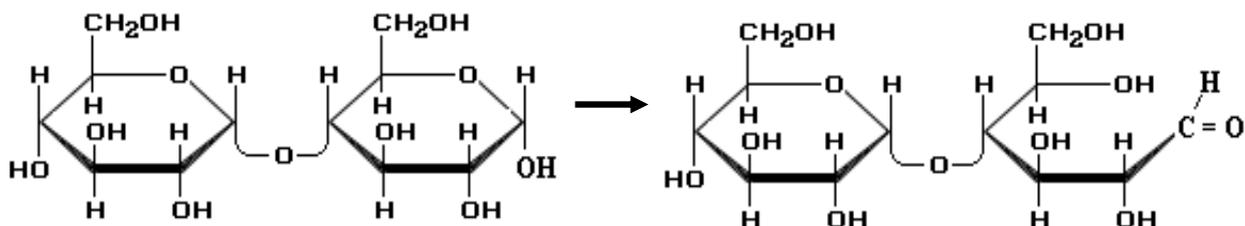


Сахароза, находясь в растворе, не вступает в реакцию «серебряного зеркала», так как не способна образовывать открытую форму. Подобные дисахариды называют *невосстанавливающими*, т.е. не способными окисляться.

Синтез сахарозы осуществляется под действием фермента, а гидролиз тоже с участием фермента или при нагревании с кислотой. В результате образуется смесь равных количеств глюкозы и фруктозы (искусственный мед). Ввиду того, что глюкоза – правовращающее вещество (+52.5), а фруктоза – левовращающее (-93), при гидролизе правовращающий раствор сахарозы (+66.5) становится левовращающим за счет сильного левого вращения фруктозы.

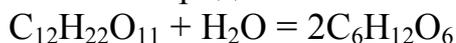
Явление изменения угла вращения в противоположном направлении называется инверсией, отсюда и гидролиз сахарозы принято называть инверсией, фермент, катализирующий этот процесс – инвертазой, а образующуюся смесь равных количеств глюкозы и фруктозы – инвертным сахаром или инвертом.

Существуют дисахариды, в молекулах которых имеется свободный полуацетальный гидроксил, в водных растворах таких сахаров существуют равновесие между открытой и циклической формами молекул. Такие дисахариды легко окисляются, т.е. являются *восстанавливающими*, например, мальтоза.



Оксикарбонильная форма мальтозы дает реакцию «серебряного зеркала» и восстанавливает окисную медь из раствора Феллинга до закисной, а сама окисляется до мальтобионовой кислоты.

Для дисахаридов характерна реакция гидролиза, в результате которой образуются две молекулы моносахаридов:



Полисахариды – это природные высокомолекулярные углеводы, макромолекулы которых состоят из остатков моносахаридов.

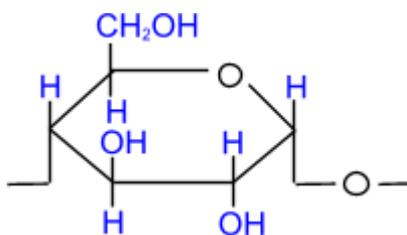
Основные представители – *крахмал и целлюлоза* – построены из остатков одного моносахарида – *глюкозы*. Крахмал и целлюлоза имеют одинаковую молекулярную формулу:



но совершенно различные свойства. Это объясняется особенностями их пространственного строения.

Крахмал. Основу крахмальных зерен составляют два полисахарида – амилоза и амилопектин, кроме того в них содержится вода, фосфорная кислота и адсорбированные на поверхности жирные кислоты.

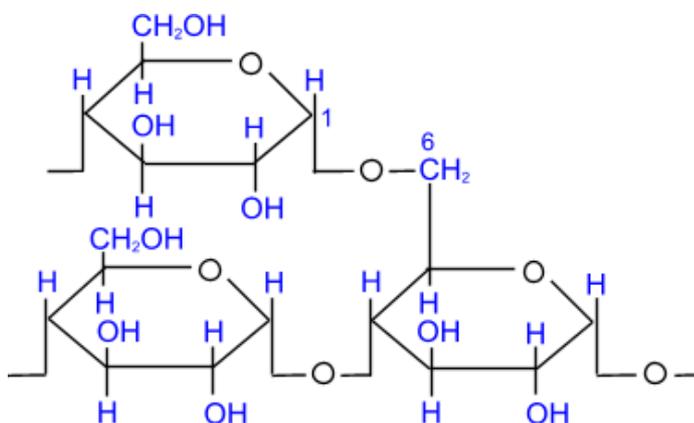
Цепь амилозы включает 200-1000 остатков α -глюкозы (средняя молекулярная масса 160 000) и имеет неразветвленное строение.



При взаимодействии амилозы с йодом в водном растворе молекулы йода входят во внутренний канал спирали, образуя так называемое *соединение включения*. Это соединение имеет характерный синий цвет.

Данная реакция используется в аналитических целях для обнаружения как крахмала, так и йода (йодкрахмальная проба).

Амилопектин состоит из разветвленных макромолекул, молекулярная масса которых достигает 1-6 млн.

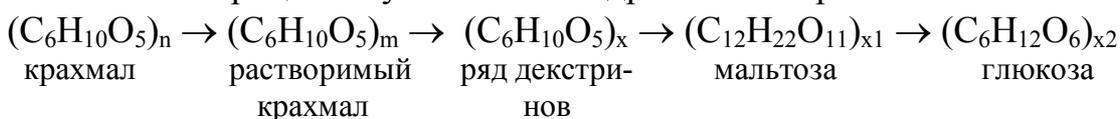


Из большого числа глюкозных остатков в молекулах амилозы и амилопектина лишь концевые имеют свободный полуацетальный гидроксил, поэтому крахмал практически не обладает восстановительными свойствами – не дает реакции «серебряного зеркала», не взаимодействует с фелинговым раствором. В каждом остатке глюкозы в составе крахмала присутствуют три, а в точке ветвления – две свободные спиртовые группы. Которые можно замещать на алкилы и ацетилы.

Практически наиболее важна реакция гидролиза крахмала. Он может идти под действием фермента амилазы, содержащейся в большом количестве в проросшем зерне, в слюне, в соке поджелудочной железы. Этот процесс называется осахариванием, т.к. в результате гидролиза образуется дисахарид мальтоза.

При кипячении в водном растворе минеральных кислот гидролиз идет глубоко – до глюкозы. Но процесс при этом происходит ступенчато: вначале распадаются 1,6-связи, разрушается разветвленная структура и получается так называемый растворимый крахмал. Последующие промежуточные продукты гидролиза – полисахариды с разветвленной длиной цепей, значительно меньшей, чем у крахмала, а значит и с меньшим молекулярным весом, называются декстринами. В начале гидролиза получают декстрины, мало отличающиеся от крахмала по размерам молекул и свойствам. С йодом они дают синюю или фиолетовую окраску. По мере дальнейшего гидролиза идет более глубокий распад, молекулярный вес декстринов понижается, от йода они окрашиваются в темно-бурый цвет, затем в красный, а еще более низкомолекулярные – в оранжевый цвет. Предпоследний продукт гидролиза – мальтоза, и последний – глюкоза не изменяют окраски йода. Появление этих продуктов гидролиза можно еще проверить реакцией серебряного зеркала или реакцией с фелинговой жидкостью, так как это восстанавливающие сахара.

Схематично процесс ступенчатого гидролиза изображается так:



При этом $n > m > x > x_1 > x_2 > \dots$

Методика решения типовых задач

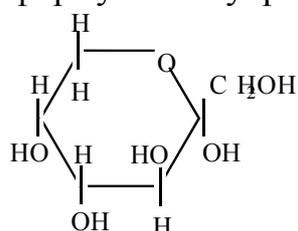
Задача: Напишите структурные формулы таутомерных форм D-фруктозы и назовите их.

Решение. D-фруктоза – представитель кетогексоз с общей формулой $C_6H_{12}O_6$. Принадлежность к D-стереохимическому ряду означает, что конфигурация наиболее удаленного от карбонильной группы асимметрического атома углерода совпадает с конфигурацией D-глицеринового альдегида.

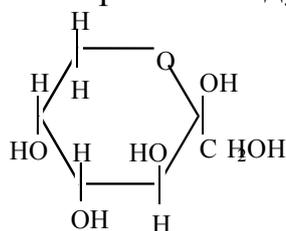
При растворении в воде моносахариды существуют в пяти таутомерных формах: оксикарбонильной (раскрытое полукольцо) и четырех

циклических полуацетальных формах (два пятичленных цикла – фуранозные формы и два шестичленных цикла – пиранозные формы). Образование циклических форм фруктозы происходит при следующих превращениях: атом водорода спиртового гидроксила переходит к карбонильному кислороду (по месту разрыва двойной связи), а кислород этого гидроксила соединяется со вторым атомом углерода. Если в превращении участвует гидроксил пятого атома углерода, образуется пятичленный цикл, а если участвует гидроксил при шестом атоме углерода, образуется шестичленный цикл. Соединенная со вторым атомом углерода гидроксильная группа называется полуацетальным гидроксидом и может существовать в двух изомерных формах: α и β .

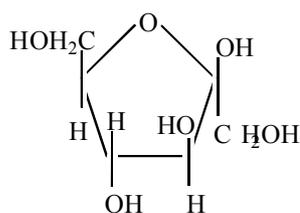
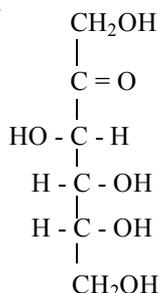
Циклические формы по Хеурсу располагаются как бы перпендикулярно плоскости бумаги, т.е. перспективно; атомы водорода и гидроксильные группы изображаются вверх и вниз от плоскости кольца. Тогда таутомерное равновесие, существующее в растворе D-фруктозы, пользуясь формулой Хеурса, можно изобразить следующей схемой:



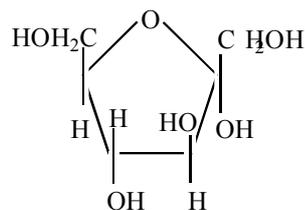
α -D- фруктопираноза



β -D- фруктопираноза



α -D- фруктофураноза



β -D- фруктофураноза

ТЕМА 5. Азотсодержащие органические соединения. Аминокислоты. Белки

Основные вопросы

Важнейшие азотсодержащие функциональные группы: амино-, нитрозо-, нитро-, диазо- и азогруппа.

Амины, классификация и номенклатура. Основность аминов. Взаимодействие аминов с азотистой кислотой. Реакции диазотирования и азосочетания, их техническое значение. Канцерогенность азотсодержащих соединений.

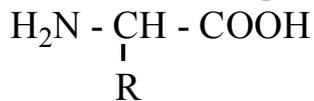
Строение, классификация и стереохимия аминокислот. Образование пептидов. Полипептиды и белки. Понятие о первичной, вторичной, третичной и четвертичной структуре белковой молекулы. Роль водородных, ионных, дисульфидных, сложноэфирных связей и гидрофобных взаимодействий в формировании пространственного строения молекулы белка. Кислотно-основные свойства аминокислот, пептидов и белков (амфотерность, изоэлектрическая точка). Реакции денатурации и гидролиза. Качественные реакции на белки. Пищевое и техническое значение белков. Понятие о синтетических полиамидах (капрон, нейлон).

Методические указания

Начните изучение темы с простейших азотсодержащих органических соединений – аминов.

Аминами называются производные аммиака, в котором один или несколько атомов водорода замещены на углеводородные радикалы.

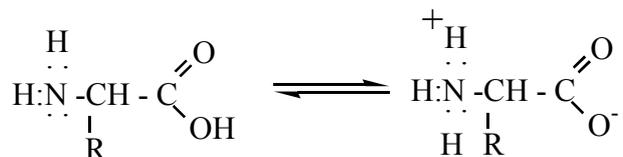
Обратите внимание на то, что в зависимости от числа атомов водорода у атома азота, замещенных радикалами, различают первичные, вторичные и третичные амины. Амины проявляют типично основные свойства, что связано с наличием в их молекуле атома азота. Последний способен к присоединению протона кислоты по донорно-акцепторному механизму.



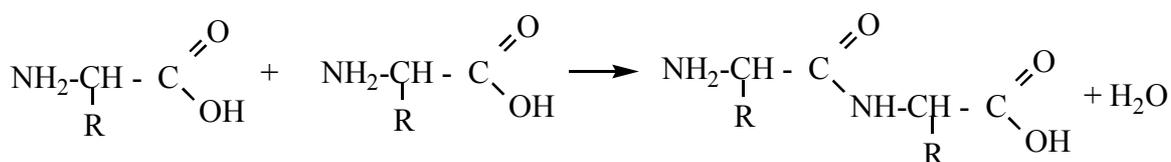
Далее следует перейти к рассмотрению аминокислот. *Аминокислоты* – это бифункциональные органические соединения, в молекуле которых имеется аминогруппа $-\text{NH}_2$ и карбоксильная группа $-\text{COOH}$. В природе распространены только α -аминокислоты, обе функциональные группы которых соединены с одним и тем же атомом углерода. Ознакомьтесь с правилами номенклатуры и тривиальными названиями аминокислот.

Особое внимание обратите на то, что аминокислоты – это органические амфотерные соединения, они реагируют как с кислотами, так и с основаниями. Им свойственны обычные реакции по карбоксильной группе и аминогруппе. Однако кислотные и основные свойства выражены слабо.

Функциональные группы в аминокислотах реагируют между собой. Поэтому молекулы аминокислот в растворе представляют собой биполярные ионы (внутренние соли):



Важнейшее свойство аминокислот - способность к конденсации с образованием пептидов. Две молекулы аминокислоты могут реагировать друг с другом с отщеплением молекулы воды и образованием продукта, в котором фрагменты связаны пептидной связью -CO-NH-.

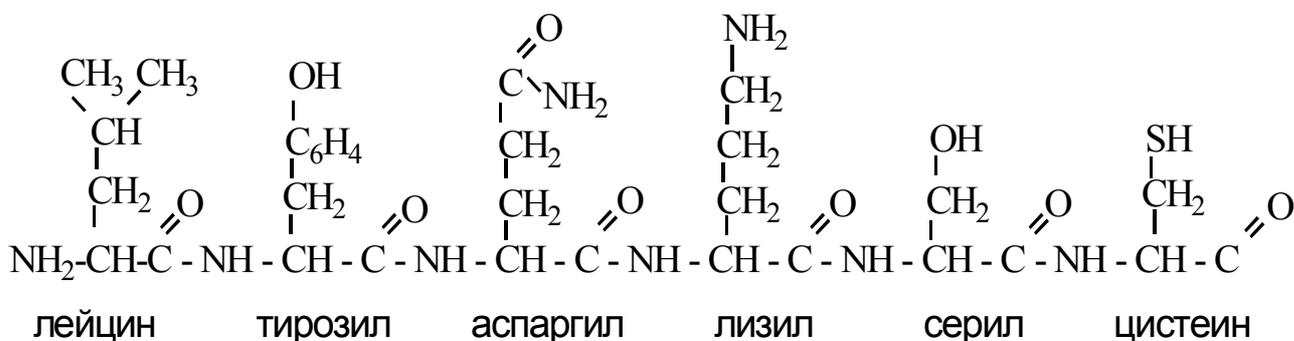


Полученная молекула (дипептид) также имеет две функциональные группы и может дальше вступать в реакцию конденсации. Процесс наращивания пептидной цепи может продолжаться неограниченно долго и приводить к полипептидам, или белкам. В состав белков входят 19 аминокислот и одна иминокислота.

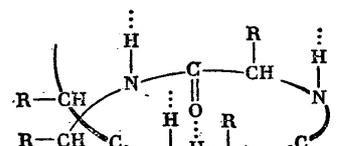
Белки – биополимеры, построенные из остатков α-аминокислот, соединенных пептидными (амидными) связями. Молекулярные массы различных белков (полипептидов) составляют от 10 000 до нескольких миллионов. Макромолекулы белков имеют стеререгулярное строение, исключительно важное для проявления ими определенных биологических свойств. Несмотря на многочисленность белков, в их состав входят остатки лишь 22 α-аминокислот.

Выделяют 4 уровня структурной организации белков.

Первичная структура – определенная последовательность α-аминокислотных остатков в полипептидной цепи.



Вторичная структура – конформация полипептидной цепи, закрепленная множеством водородных связей между



Функциональные группы, взаимодействуя между собой, влияют на структуру полипептидной цепи, заставляя вытягиваться в длинные цепи и скручиваться в клубки. Вследствие этого белковые вещества отличаются друг от друга не только по аминокислотному составу, не только по последовательности расположения аминокислотных остатков в полипептидной цепи, но и по характеру связей и формы молекул. В зависимости от укладки полипептидной цепи в формулах и природы функциональных групп различают две группы белков.

1. Белки фибриллярные, у которых молекулы вытянуты в виде нити. Они встречаются в сухожилиях, в коже, мышцах, волосах, рогах, кроме того в фибрине шелка.

2. Белки глобулярные, у которых молекулы скручены в клубок-глобулу. Глобулярные белки встречаются в сыворотке крови, молоке, пищеварительной жидкости, кроме того, встречаются в тканях организма, они растворимы в воде и слабых соляных растворах.

Между фибриллярными и глобулярными белками нет резкой границы, существуют белки промежуточных форм. Например, глобулы некоторых белков имеют продолговатую форму и тем самым близки к фибриллярным белкам. Как уже было указано, белки - высокомолекулярные соединения. Молекулярная масса одних десятки (13000-68000), других сотни тысяч, а молекулярная масса их отдельных белков достигает нескольких миллионов.

Все белки являются оптически деятельными веществами, вращая обычно плоскость поляризованного луча влево, несмотря на то, что в их состав могут входить и правовращающие аминокислоты. Большинство белков представляют собой твердые вещества – порошки белого цвета. Многие существуют в виде студней или даже жидкостей. Ряд белков выделен в кристаллическом виде, например, гемоглобин крови, многие ферменты. Белки шерсти, шелка являются прочными волокнами. Все белки растворимы в щелочах, многие - в кислотах, некоторые растворяются в воде и слабых

растворах солей. В органических растворителях – абсолютном спирте, эфире, бензоле они не растворимы. При растворении образуют коллоидные растворы. Благодаря большой поверхности частиц белка, они способны адсорбировать большое количество различных веществ, что затрудняет очистку.

В отличие от низкомолекулярных органических и неорганических веществ белки, как высокомолекулярные соединения не проходят через полунепроницаемые перегородки (мембраны из коллоидия, целлофана). Благодаря наличию полярных групп: $-\text{NH}_2$, $>\text{C}=\text{O}$, $>\text{NH}$, $-\text{COOH}$, белки гидратированы и поэтому могут быть осаждены различными веществами, препятствующими гидратации. Такими водоотнимающими веществами являются спирт и ацетон, концентрированные растворы сульфата натрия, магния, аммония, поваренной соли и вообще хорошо растворимой в воде неорганической соли. А так как белки с различным молекулярным весом содержат разное число полярных групп, то они выпадают в осадок при разных концентрациях соли.

При осаждении белков указанными реагентами они могут снова переходить в раствор – это так называемая обратимая коагуляция. Это свойство используют для выделения индивидуальных белков из смесей, в виде которых они существуют в природе (метод фракционного высаливания). От солей белки очищают в электродиализаторе, в котором ионы соли из центрального отделения через перепонку направляются к соответствующим электродам, находящимся в крайних отделениях, через которые пропускают воду.

Ряд препаратов – азотная, уксусная, трихлоруксусная, пикриновая кислоты, а также соли тяжелых металлов (серноокислая медь, уксуснокислый свинец и др.), действие радиации, нагревание, встряхивание вызывает значительные изменения в четвертичной, третичной и вторичной структуре белка, т. е. денатурацию его, или необратимую коагуляцию, в результате чего белки после осаждения не могут переходить в раствор. То же самое происходит с белком при нагревании. При денатурации происходит разрушение связей (сил) нехимической природы, а также и дисульфидных связей, что сопровождается делением белка на субединицы, уничтожением клубков, распрямлением спиралей. Обычно сохраняется только первичная структура.

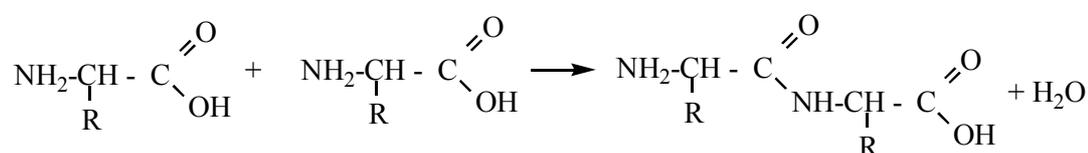
Запомните качественные реакции на белки! Многие из них дают *ксантопротеиновую реакцию*, заключающуюся в том, что белок от добавления концентрированной азотной кислоты свертывается, а в дальнейшем при нагревании образовавшийся сгусток окрашивается в желтый цвет, что свидетельствует о наличии аминокислот с ароматическими радикалами. При *биуретовой реакции* белок после прибавления к нему нескольких капель солей меди в щелочной среде приобретает фиолетовое окрашивание, по которому открывают пептидные связи. О наличии серы судят по черному осадку сернистого свинца, появляющемуся при нагревании щелочного раствора белка (*сульфгидрильная реакция*). При взаимодействии

белка с щелочным раствором пикриновой кислоты появляется красно-коричневое окрашивание, свидетельствующее о наличии в белке дикетопиперазинов. Существуют и другие цветные реакции на белки.

Методика решения типовых задач

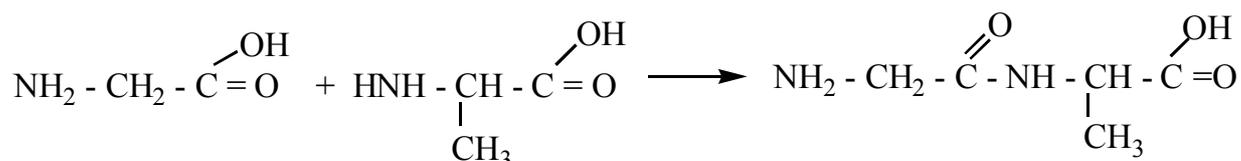
Задача: Что такое пептиды и пептидная связь? Напишите схему образования дипептида из глицина и аланина.

Решение. Различные аминокислоты, образуя белки, соединяются за счет карбоксильных и аминогрупп при помощи группировки $-\text{CO}-\text{NH}-$, называемой пептидной связью. Продукт взаимодействия двух аминокислот называется дипептидом, многих - полипептидом. Образование полипептидов из α -аминокислот лежит в основе синтеза белковых веществ в живых организмах. Схему реакции образования дипептида можно представить следующим образом:



где R - различные группы атомов.

Запишем схему синтеза дипептида глицилаланин:



Дополнительно стоит отметить возможность образования побочных продуктов реакции, таких дипептидов как аланилглицин, аланилаланин, глицилглицин.

ТЕМА 6. Основные законы термодинамики. Термохимия

Основные вопросы

Основные понятия (система, фаза, термодинамические параметры, функции состояния, самопроизвольные и несамопроизвольные процессы).

Первый закон термодинамики, его различные формулировки, математическое выражение закона. Применение к изотермическому, изохорному и изобарному процессам. Мирозренческое значение закона.

Термохимия. Тепловые эффекты экзотермических и эндотермических реакций. Закон Гесса и его следствия. Расчет тепловых эффектов реакции по стандартным теплотам образования и сгорания исходных веществ и продуктов реакции..

Второй закон термодинамики, его различные формулировки. Математическое выражение закона. Энтропия и термодинамическая вероятность системы, уравнение Больцмана. Энтропия как мера неупорядоченности в системе.

Термодинамические потенциалы системы. Энергия Гельмгольца (изохорно-изотермический потенциал) и энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал). Изменение потенциалов как характеристика работоспособности системы. Критерии направления процессов в изолированных системах – изменение энтропии, и в неизолированных (закрытых) системах – изменение потенциалов Гельмгольца и Гиббса.

Методические указания

Вспомните из курса физики, что электрическая, механическая, тепловая и химическая энергии при различных процессах могут превращаться в другие виды энергии (друг в друга). Возможность и направления перехода энергий и количественное соотношение между различными видами энергий изучает термодинамика.

Химическая термодинамика рассматривает превращение различных видов энергии при химических процессах. Законы химической термодинамики позволяют предсказать возможность протекания реакций при данных условиях, каков будет выход продуктов и каков будет тепловой эффект реакции. Реакции, протекающие с выделением тепла могут служить источниками тепловой энергии. Энергетические эффекты дают информацию о строении соединений, межмолекулярных связях и реакционной способности.

Запомните основные понятия, используемые в термодинамике: система, фаза, термодинамический процесс, параметр, цикл. Разберите, в чём состоит отличие между гомогенной и гетерогенной системами, а также – открытой, неизолированной и закрытой системами.

Затем познакомьтесь с основными термодинамическими функциями состояния системы, а именно:

Внутренняя энергия(U) - запас энергии системы независимо от того, в каком состоянии она находится. Внутренняя энергия - общий запас энергии

системы, которая складывается из энергии движения молекул, ядер и электронов в молекулах и атомах, межмолекулярного взаимодействия. Из общего запаса энергии следует вычесть кинетическую энергию системы и потенциальную энергию ее положения. Для изолированной системы сумма всех видов энергии постоянная $U = \text{const}$. Обычно говорят об изменении внутренней энергии:

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

Поскольку абсолютную величину внутренней энергии определить невозможно $\Delta U > 0$ если в процессе внутренняя энергия возрастает и наоборот.

Изменение внутренней энергии при переходе ее от одного тела к другому подразделяют на:

- переход энергии за счет хаотического столкновения молекул соприкасающихся тел. Мера энергии в этом случае - теплота (Q);
- переход энергии при перемещении масс - поднятие тел в поле тяготения, переход электричества от большего к меньшему потенциалу, расширение газа и т.п. Мера в этом случае - работа (A).

Внутренняя энергия во многих случаях может передаваться частично в виде теплоты и частично в виде работы.

Теплота и работа количественно и качественно характеризуют две различные формы передачи энергии. U, Q и A измеряются в одних величинах кДж/моль или кДж.

Энтальпия (H) - мера энергии, накапливаемая веществом при его образовании:

$$H = U + pV$$

где p - давление в системе, V – объем системы.

Энтальпия – теплосодержание – функция состояния. Изменение энтальпии всецело определяется начальным и конечным состоянием системы и не зависит от пути протекания процесса.

Состояние системы - природа веществ и продуктов реакции, агрегатное состояние и температура. Агрегатное состояние должно быть устойчивым при данной температуре.

Основной принцип, на котором основываются термохимические расчеты, установлен в 1840г. русским химиком Г.И.Гессом. Далее рассмотрите закон Гесса и следствия из него.

Наконец, разберите, как изменяются функции состояния системы при различных термодинамических процессах:

1. Изохорные процессы ($V = \text{const}$).

При этом не изменяется объем системы и, следовательно, работа $A = 0$.

$$Q_V = \Delta U$$

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

$$\Delta H_V = \Delta U$$

Энергия системы расходуется на изменение ее внутренней энергии (нагревание газа в замкнутом объеме приводит к изменению его внутренней энергии).

2. Изобарные процессы ($p = \text{const}$). Большинство химических процессов протекают при постоянном давлении. Часто при этом происходит изменение объема:

$$\Delta V = V_1 - V_2$$

$$A = p \Delta V$$

$$\Delta H = \Delta U + p \Delta V$$

$$\Delta H_p = \Delta U + A$$

При изобарном процессе энергия системы расходуется на изменение внутренней энергии и работу расширения.

3. Изотермические процессы ($t = \text{const}$).

$p = RT/V$ - закон состояния идеального газа.

$$A = p \Delta V$$

$$A = n \frac{2}{3} RT \lg(V_2/V_1),$$

где n – число молей газа.

Из закона Бойля-Мариотта:

$$p_1/p_2 = V_1/V_2, pV = \text{const.}$$

$$A = n \frac{2}{3} RT \lg(p_1/p_2),$$

4. Адиабатические процессы - процессы в полной тепловой изоляции - реакции при взрыве - протекают за короткий промежуток; работа при этом - работа расширения - происходит за счет уменьшения внутренней энергии $\Delta A = -\Delta U$, так как теплообмена с окружающей средой нет, но изменение внутренней энергии газа пропорционально изменению его температуры. C_V - коэффициент пропорциональности - удельная теплоемкость газа.

$$\Delta U = C_V \Delta T$$

$$-\Delta A = C_V \Delta T \text{ - работа адиабатического процесса.}$$

C_V - количество тепла, сообщаемое одному моллю газа при повышении температуры на 1°C .

Далее перейдите к рассмотрению основных законов термодинамики.

1. *Первый закон термодинамики* устанавливает зависимость между внутренней энергией, работой и теплотой и утверждает, что в любой изолированной системе запас энергии остается постоянным. Отсюда закон эквивалентности различных форм энергии: разные формы энергии переходят друг в друга в строго эквивалентных количествах.

Вечный двигатель первого рода невозможен, так как невозможно построить машину, которая давала бы механическую работу, не затрагивая при этом соответствующее количество молекулярной энергии.

Внутренняя энергия изменяется при совершении системой работы, при поглощении и выделении теплоты. В термодинамике:

$$\text{Теплота поглощаемая } +Q = -\Delta H.$$

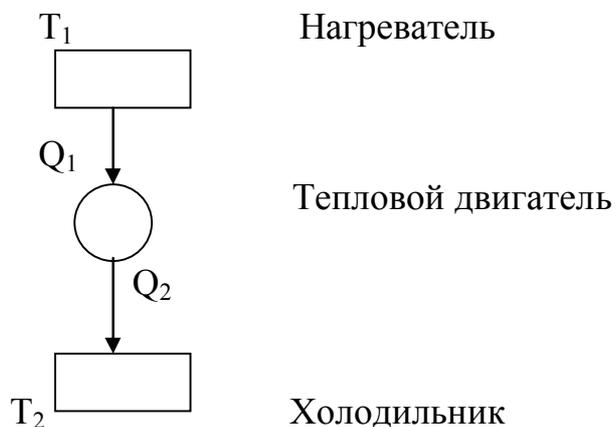
$$\text{Теплота выделяемая } -Q = +\Delta H.$$

Смысл первого закона термодинамики выражается уравнением: $\Delta U = Q - A$, то есть увеличение внутренней энергии системы равно сообщенному системе теплу минус произведенная системой работы.

Для изолированной системы $\Delta U = \text{const}$ во всех превращениях. Одна форма энергии превращается в другую, но полная внутренняя энергия сохраняется. Первый закон термодинамики не указывает, в каком направлении протекает процесс, но зато выражает неуничтожимость и эквивалентность различных форм энергии при различных переходах.

2. *Второй закон термодинамики* определяет самопроизвольность протекания процесса (без затрат извне). Согласно ему в изолированной системе самопроизвольно протекают только те процессы, при которых энергия переходит от более высокого уровня к более низкому. Второй закон дает возможность определить условия, которые необходимы для протекания процесса в нужном направлении и в требуемой степени. Он определяет состояние равновесия в данных условиях, количество работы, которая может быть получена; какие процессы протекают самопроизвольно при данных давлении, температуре, объеме.

Второй закон имеет ограниченную область применения, он носит статистический характер и применим к системам из большого числа молекул. Он указывает на вероятность данного процесса. Тепло превращается в работу в тепловых машинах (см. рисунок). Они осуществляют работу за счет превращения тепла от источника (нагревателя). Но не все тепло нагревателя может быть превращено в работу. Некоторая часть тепла обязательно переходит к телу с низкой температурой (холодильнику).



Принципиальная схема тепловой машины.

Если принять, что Q_1 - тепло, полученное от нагревателя, Q_2 - тепло, отданное холодильнику, то работа производится за счет разности теплот:

$$Q_1 - Q_2 = A$$

Отношение работы, производимой машиной к величине тепла, полученного от нагревателя называется термодинамическим коэффициентом полезного действия КПД.:

$$\eta = A/Q_1 = (Q_1 - Q_2)/Q_1$$

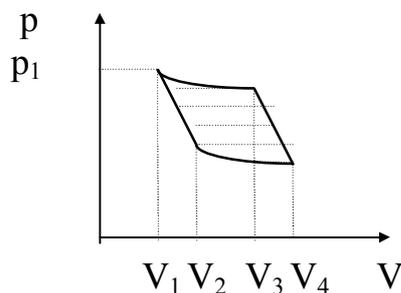
Математическая трактовка второго закона термодинамики: нельзя достичь 100% КПД, но чем больше разность температур холодильника и нагревателя, тем полнее используется теплота.

Работа в тепловых машинах осуществляется за счет круговых процессов (циклов) в которых рабочее тело (газ) получив тепло и совершив работу возвращается в исходное состояние. Остановитесь на рассмотрении цикла Карно. Цикл состоит из четырех процессов: изотермического расширения, адиабатического расширения, изотермического сжатия и адиабатического сжатия. Процессы проводятся обратимо.

$$A_1 = RT \ln(V_2/V_1) = Q_1$$

$$A_2 = -\Delta U = -C_V(T_1 - T_2)$$

$$A_3 = -\Delta Q_2 = -RT \ln(V_4/V_3)$$



Цикл Карно для одного моля идеального газа

Кривая 1-2: $\Delta U = \text{const}$, так как $T = \text{const}$.

Кривая 2-3 адиабатическое расширение ($Q = \text{const.}$)

Кривая 3-4 - сжатие газа при постоянной температуре T_2 - температуре холодильника

Кривая 4-1 - адиабатическое сжатие до T_1 .

Когда объем газа достигает V_4 , отсоединяем систему от холодильника, изолируем от внешней системы и адиабатически сжимаем до V_1 (4-1). Газ нагревается до T_1 , т.е. полностью возвращается в исходное положение:

$$A_4 = \Delta U = C(T_1 - T_2)$$

Таким образом, процесс является круговым. Газ (система - 1 моль газа) вернулась к первоначальному состоянию температуры, давления, объема.

$$\Delta U_{\text{конечного состояния}} = \Delta U_{\text{начального состояния}}$$

Работа процесса совершена за счет полученного тепла:

$$A = A_1 + A_2 + A_3 + A_4$$

Работа совершена газом за счет разности теплот $Q_1 - Q_2$ (то есть тепла полученного от нагревателя и отданного холодильнику):

$$A = Q_1 - Q_2$$

$$Q_1 = RT_1 \ln(V_2/V_1) \quad Q_2 = RT_2 \ln(V_4/V_3), \quad \text{но } V_2/V_1 = V_4/V_3$$

$$A = Q_1 - Q_2 = R(T_1 - T_2) \ln V_2/V_1$$

$$A/Q_1 = (Q_1 - Q_2)/Q_1 = (T_1 - T_2)/T_1$$

$$(Q_1 - Q_2)/Q_1 = (T_1 - T_2)/T_1 = \eta$$

T_1 - температура нагревателя, T_2 - температура холодильника.

Таким образом, не все тепло, полученной рабочим телом от нагревателя в тепловой машине, работающей по циклу Карно превращено в работу, а лишь часть его $Q_1 - Q_2$. И КПД теплового двигателя зависит только от температур нагревателя и холодильника и не может быть равно единице.

Формулировка второго закона термодинамики:

Наибольший КПД теплового двигателя не зависит от природы и вида тепла и вещества, участвующих в работе машины, а только от температур теплоотдатчика и теплоприемщика.

Все виды энергии могут целиком превращаться в теплоту. Обратный полный переход тепловой энергии в механическую работу невозможен.

КПД тепловых двигателей значительно меньше единицы. КПД электрических двигателей (в реальных условиях) равен 96%. Электрическая энергия может быть практически полностью превращена в тепловую энергию или в механическое движение, что осуществляется в нагревательных приборах.

Уясните, что такая неравноценность тепловой энергии (по отношению к другим видам энергии) связана с природой тепловой энергии.

Электрическая энергия - энергия упорядоченного движения потока электронов.

Механическая энергия - энергия упорядоченного движения тел.

Тепловая энергия - энергия хаотического движения молекул.

Само собой беспорядочное движение не может перейти в направленное, тогда как обратный переход возможен. И поэтому, тепловая энергия не может быть полностью превращена в другие виды энергии.

Мерой превращаемости тепла в работу является функция состояния, зависящая от температуры и давления. Клаузиус (1865 г) предложил назвать величину, которая отражает эту меру энтропией (от греч. Превращение) - S.

Энтропия (S) - количественная мера беспорядка. Она является непрерывной, конечной и однозначной функцией состояния системы и измеряется в ккал/моль градус. Также как внутренняя энергия, энтропия является характеристикой системы. Ее также нельзя полностью измерить. И судят только об ее изменении ΔS . Являясь мерой необратимости процесса энтропия прямопропорциональна теплоте и обратнопропорциональна температуре:

$$\Delta S = Q/T$$

Изменение энтропии в процессе равно отношению теплового эффекта процесса и абсолютной температуры.

Подставив значение $Q = T\Delta S$ в уравнение первого начала термодинамики $Q = \Delta U + \Delta A$, получим:

$$T\Delta S = \Delta U + \Delta A$$

или

$$\Delta U = T\Delta S - \Delta A$$

Рассматривая это уравнение можно заключить, что внутренняя энергия состоит из двух частей.

Первая часть - произведенная работа. Эта работа производится системой за счет энергии, которую называют свободной энергией или изобарно-изотермическим потенциалом. В химических процессах одновременно протекают две тенденции: стремление частиц объединиться в более сложные, что уменьшает энтропию, и стремление частиц разъединиться, что увеличивает энтропию. Суммарный эффект этих двух противоположных тенденций в процессах, протекающих при постоянных температуре и давлении и отражается в изобарном потенциале или энергии Гиббса:

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

вторая часть внутренней энергии связана с теплотой. Она не переходит в работу, а всегда остается в теле в виде тепла - $T\Delta S$ - связанная энергия - энтропийный фактор. $T\Delta S$ - показывает, какое количество теплоты бесполезно рассеяно в самом совершенном двигателе (связанная энергия).

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T - \text{количество связанной энергии, отнесенной к абсолютной температуре.}$$

Поскольку энтропия является мерой беспорядка, то она уменьшается с понижением температуры.

3. Третий закон термодинамики гласит: энтропия любого тела при температуре абсолютного нуля равна нулю. Энтропия зависит от теплоемкости тела.

$$\Delta S = Q/T, \Delta S = C_p \Delta T/T,$$

где C_p - изобарная теплоемкость.

Энтропия изменяется и при фазовых переходах. Стандартная энтропия ΔS_{298}^0 (температура 25°C и давление 760 мм.рт.ст).

Второе начало термодинамики устанавливает, что в изолированных системах могут самопроизвольно протекать только процессы, сопровождающиеся возрастанием энтропии. Для решения вопроса о возможности протекания реакции необходим количественный критерий принципиальной осуществимости процесса. С помощью такого критерия можно определить насколько далеко идет процесс, как влияют на течение процесса температура и давление, можно ли заставить реакцию протекать в обратном направлении.

Движущая сила процесса - *изобарный потенциал* (ΔG). Убыль этого потенциала не зависит от пути процесса и он равен максимальной работе при переходе к равновесному состоянию:

$$-\Delta G = A'_{\max}$$

самопроизвольное протекание реакции (без затраты работы) возможно только в направлении, приближающем систему к состоянию равновесия. Критерием протекания процесса является убыль G , то есть $\Delta G < 0$. Чем меньше нуля ΔG , тем дальше система от состояния равновесия, тем более она реакционноспособна.

$\Delta G < 0$ - самопроизвольное протекание процесса.

$\Delta G > 0$ - индикатор принципиальной невозможности протекания процесса в обратном направлении (при данных давлениях, температуре протекать процесс не может).

Состояние равновесия характеризуется:

$$\Delta G = 0$$

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

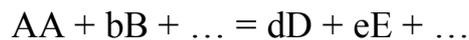
Запомните, что протеканию процессов способствует сочетание условий: $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$. Энтальпия обычно мало зависит от температуры, $T\Delta S$ растет с повышением температуры. Влияние энтропии можно ориентировочно оценить по изменению объема в система.

Стандартный изобарно-изотермический потенциал образования - изменение изобарного потенциала при протекании реакции образования одного моля соединения из простых веществ при стандартных условиях.

$\Delta G_{298}^0_{\text{обр}}$ для простых веществ равна нулю. Изменение $\Delta G_{298}^0_{\text{обр}}$ не зависит от пути процесса:

$$\Delta G = \sum (\Delta G_{\text{обр.}})_{\text{кон.}} - \sum (\Delta G_{\text{обр.}})_{\text{исх.}}$$

В состоянии равновесия в реагирующей системе концентрации веществ (парциальное давление) не изменяются:



$$K_c = \frac{C_D^d C_E^e}{C_A^a C_B^b}$$

$$K_p = \frac{p_D^d p_E^e}{p_A^a p_B^b}$$

Глубина протекания процесса определяется константой равновесия. Чем больше константа равновесия, тем полнее происходит взаимодействие веществ и тем больше убыль свободной энергии.

$$\Delta G_T^0 = RT \ln K$$

По значению ΔG_T^0 можно определить константу равновесия и $C(p)$ равновесие. Это соотношение является универсальным (применимым к любому равновесию).

Если значение энергии Гиббса существенно меньше нуля, то реакции практически идут до конца, если существенно больше нуля - то реакция практически не идет. При значении энергии Гиббса равном нулю и $K=1$ прямая и обратная реакции идут одинаково.

Исходя из первого и второго начала термодинамики, формулы КПД, цикла Карно при температуре, равной абсолютному нулю можно сделать вывод, что все затраченное тепло может быть превращено в работу, вся

внутренняя энергия является свободной энергией (КПД=1) и A_{\max} равно тепловому эффекту:

$$A_{\max} = Q + q_v$$

где q_v - теплота фазового перехода.

$$\eta = (T_1 - Q)/T_1 = 1 \text{ и } U = Q + F = F$$
$$A_{\max} = q_v$$

В 1907 г. Нернст высказал предположение, что эти соотношения справедливы и в области температур, близких к абсолютному нулю. В области весьма низких температур вся тепловая энергия может быть превращена в любой другой вид энергии и тепловой эффект реакции равен ее максимальной работе. Теорема позволяет вычислить A_{\max} пользуясь только значениями теплового эффекта при одной температуре (Q) и теплоемкостей веществ в широком интервале температур.

Методика решения типовых задач

Задача: Найти тепловой эффект реакции сгорания метана.

Решение. 1. Пишем уравнение реакции сгорания метана:



2. Согласно следствию из закона Гесса, составляем формулу решения:

$$\Delta H_x = (\Delta H_{\text{обр. CO}_2} + 2\Delta H_{\text{обр. H}_2\text{O}}) - \Delta H_{\text{обр. CH}_4}$$

3. Находим по таблице теплоты образования CO_2 (г), H_2O (ж), CH_4 (г) в кДж/моль и подставляем найденные значения в формулу. Получаем:

$$\Delta H_x = (-393,5 - 2 \cdot 286) - (-75) = -965,5 + 75 = -890,5 \text{ кДж/моль}$$

или $\Delta H_x = -212,5$ ккал/моль.

Для того чтобы ΔH выразить в ккал/моль, надо полученный результат в кДж/моль разделить на 4,19, так как 1 ккал/моль = 4,19 кДж/моль.

Задача: Вычислить тепловой эффект реакции образования этилового спирта из простых элементов, если теплота его сгорания $\Delta H_{\text{сгор. C}_2\text{H}_5\text{OH}} = -1368,7$ кДж/моль.

Решение. 1. Составляем уравнение реакции образования этилового спирта из элементов:



2. Согласно следствию из закона Гесса, пишем формулу решения:

$$\Delta H_{\text{обр.}} = (2\Delta H_{\text{сгор. C}} + 3\Delta H_{\text{сгор. H}_2}) - \Delta H_{\text{сгор. C}_2\text{H}_5\text{OH}}$$

3. Теплота сгорания простых веществ (C, H_2 и т.п.) равна теплоте образования их окислов. Поэтому из табл. 3 находим

$$\Delta H_{\text{сгор. H}_2} = \Delta H_{\text{обр. H}_2\text{O}(\text{ж})} = -286 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_{\text{сгор. C}} = \Delta H_{\text{обр. CO}_2} = -393,5 \text{ кДж/моль}$$

Подставляя эти значения и значение $\Delta H_{\text{сгор. C}_2\text{H}_5\text{OH}} = -1368,7$ кДж/моль в формулу решения, получаем

$$\Delta H_{\text{обр.}} = [2(-393,5) - 3 \cdot 286] + 1368,7 = -1645 + 1368,7 = -276,3 \text{ кДж/моль}.$$

ТЕМА 7. Химическая кинетика и катализ

Основные вопросы

Скорость химической реакции и методы ее регулирования. Средняя и истинная скорость реакции. Закон действующих масс. Константа скорости, ее физический смысл, независимость от концентрации или давления реагирующих веществ. Понятие о молекулярности и порядке реакции. Реакции первого и второго порядка. Период полупревращения, взаимосвязь с исходной концентрацией реагентов.

Влияние температуры на константу скорости химической реакции. Эмпирическое правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса для константы скорости реакции. Энергия активации, ее физический смысл. Изменение энергии системы в ходе экзотермической и эндотермической реакции.

Катализ. Гомогенный и ферментативный катализ; автокатализ. Адсорбция и гетерогенный катализ. Механизм действия катализаторов. Специфичность катализаторов.

Обратимость химических реакций. Химическое и фазовое равновесие. Равновесие в гомо- и гетерогенных системах. Константа равновесия. Условия смещения химического равновесия. Принцип Ле-Шателье.

Значение кинетических исследований в пищевых и непищевых системах для оценки качества продуктов и установления срока их хранения.

Методические указания

Ключевым понятием химической кинетики является понятие скорости химической реакции. *Скорость реакции* - число актов взаимодействия, происходящих в единицу времени: для гомогенных - в единице объема, для гетерогенных - на единице поверхности раздела фаз.

Скорость реакции можно характеризовать изменением во времени концентраций реагирующих веществ (C моль/л, τ - в сек). Так как в общем случае концентрация реагирующих веществ непрерывно меняется, то следует рассматривать мгновенную скорость реакции V , т.е. скорость в данный момент времени τ . Она выражает изменение количества n реагирующих веществ в единицу времени в единице объема v реакционного пространства

Для гомогенных реакций в большинстве случаев:

- концентрация любого реагента

$dC < 0$ для исходных веществ; $dC > 0$ для продуктов

1) Исходные вещества $dC < 0$; $d\tau > 0$

2) Для продуктов $dC > 0$; $d\tau > 0$

Химические реакции подразделяют на:

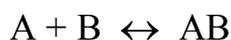
- элементарные - происходит один процесс и уравнение реакции раскрывает ее механизм;
- сложные - суммарный результат нескольких элементарных процессов; обычная запись этих реакций не раскрывает реальный механизм.

Скорость реакции зависит от следующих факторов:

1. природы и концентрации реагентов;
2. давления (для газов);
3. температуры
4. катализатора;
5. примесей;
6. степени измельченности (для твердых веществ);
7. среды (для растворов).

Выражение зависимости скорости реакции от концентрации называют *кинетическим уравнением*.

В 1864 - 1867 гг. Гульберг и Вааге открыли *закон действия масс*, согласно которому скорость элементарной реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, (вероятность столкновения молекул и, следовательно, их взаимодействия, пропорциональна произведению концентраций компонентов).



$$\vec{V} = k \cdot [A][B]$$

k - коэффициент пропорциональности - константа скорости прямой реакции.

Обратная реакция: $V = k \cdot [AB]$

Скорость $V \rightarrow$ будет снижаться $V \leftarrow$ возрастать. Спустя некоторое время скорости встречных процессов сравняются:

$$V \rightarrow = V \leftarrow$$

Начиная с этого момента число образовавшихся и распавшихся молекул АВ будет одинаковым. В системе наступит подвижное (динамическое) равновесие:

$\vec{k} [A][B] = k [\overleftarrow{AB}]$; $k / \vec{k} = \vec{k} / k$; в уравнение подставлены равновесные концентрации.

- константа химического равновесия $K_C = k / \vec{k}$; $\rightarrow \leftarrow$



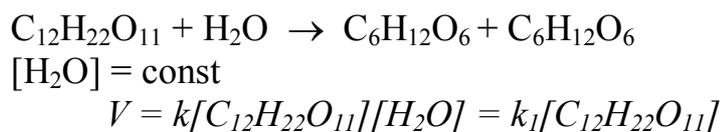
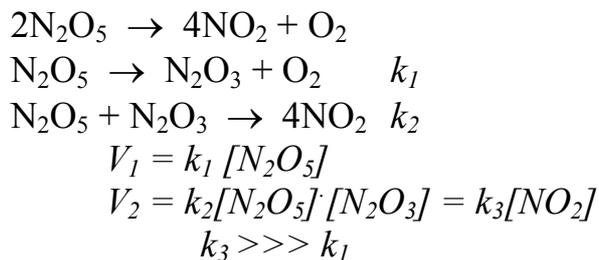
$$K_C = \frac{C_D^d C_E^e \dots}{C_A^a C_B^b \dots}$$

Далее необходимо разобраться в понятиях «молекулярность» и «порядок реакции». Число молекул, участвующих в элементарном акте химического взаимодействия, называется *молекулярностью реакции*. Выясните, как классифицируют реакции по этому признаку.

Вероятность одновременного соударения многих частиц очень мала, поэтому тримолекулярные реакции очень редки, а четырехмолекулярные неизвестны.

Сумма показателей степеней в кинетических уравнениях называется *общим порядком реакции*. Порядок реакции определяет характер

зависимости скорости от концентрации. Порядок может не совпадать с молекулярностью: когда процесс многостадийный и запись уравнения реакции лишь фиксирует исходное и конечное состояние и тогда, когда по условиям эксперимента различие концентраций реагентов весьма велико.



Реакция первого порядка.

Затем перейдите к рассмотрению зависимости константы скорости от температуры. Скорость химических реакций в большинстве случаев при повышении температуры возрастает. Она очень чувствительна к повышению температуры.

Правило Вант-Гоффа (1884г.): при повышении температуры на каждые 10° скорость гомогенной реакции увеличивается обычно в 2 - 4 раза.

$$V_{T_2} = V_{T_1} \cdot v^{(T_2 - T_1)/10}$$

v - коэффициент = 2 ÷ 4

Аррениус (1889г.), основываясь на огромном разрыве между числом молекул, вступающих в реакцию (активных молекул), и числом столкновений, а также на характере зависимости скорости реакции от температуры, предложил уравнение, выражающее зависимость константы скорости от температуры:

$$\ln k = \frac{a}{T} + b$$

a и b - постоянные для данного процесса

$$a = -E/R \quad \text{и} \quad b = \ln A$$

E - энергия активации

R - универсальная газовая постоянная

$$k = A \cdot e^{-E/(RT)}$$

A - предэкспоненциальный множитель или фактор частоты

Запомните, что реакционными являются лишь те частицы, энергия которых выше некоторой величины, ей соответствует порог скорости U_E .

Энергия активации - та минимальная избыточная (по сравнению со средней) энергия теплового движения некоторых молекул в реакционной смеси, благодаря которой при столкновении молекул возможно химическое взаимодействие.

Доля активных молекул в реакционной смеси обычно мала

$$N_E = \int_{U_E}^{\infty} \frac{dN}{dU} dU \quad \text{- число реакционноспособных молекул}$$

Величина характеризует реакционную способность рассматриваемой совокупности частиц.

Доля активных молекул быстро растет с повышением температуры и это обуславливает аналогичную температурную зависимость скорости реакции. Большую скорость будут иметь те реакции, для которых мала энергия активации (при одинаковых значениях t , C и A).

Разность энергий активации прямой и обратной реакции равна тепловому эффекту (т.к. она энергетический барьер, который отделяет активированный комплекс от вступающих в реакцию веществ).

$$\Delta U = \vec{E} - \overleftarrow{E}$$

$$\Delta U > 0 \text{ (эндотермический эффект)} \quad \vec{E} - \overleftarrow{E} > 0 \quad \vec{E} > \overleftarrow{E}$$

$$\Delta U < 0 \text{ (экзотермический эффект)} \quad \vec{E} - \overleftarrow{E} < 0 \quad \vec{E} < \overleftarrow{E}$$

Значение энергии активации легко определить по наклону прямой

$$\ln k = T^{-1} (E - a R)$$

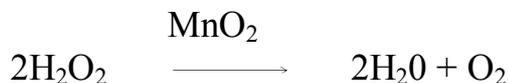
Для большинства процессов она лежит от 50 до 250 кДж / моль.

Для реакций с участием атомов и радикалов (в соответствии с их большой реакционной способностью) она меньше 50 кДж / моль, а для взаимодействия ионов близка к нулю.

K в отличие от $k \vec{}$ и $k \overleftarrow{}$ меняется мало при изменении температуры, т.к. с увеличением V растет и $V \overleftarrow{}$.

Из уравнения $k = A e^{-E/RT}$ следует, что чем больше E , тем значительнее влияние температуры на скорость реакции, а малое изменение E сильно изменяет скорость процесса.

Затем перейдите к рассмотрению каталитических процессов. Вспомните, что *катализатор* – вещество, которое изменяет скорость реакции, само оставаясь химически неизменным.



Автокатализ - когда катализатором служит один из продуктов реакции.

Гомогенный – катализатор находится в той же фазе, что и реагирующие вещества; *гетерогенный* – образует самостоятельную фазу (каталитическое действие поверхности твердого тела (катализатора). Часто применяют переходные металлы, оксиды и другие соединения. В гомогенном катализе - кислоты, основания, соли d-элементов (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu и др.)

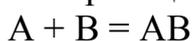
Катализаторы отличаются селективностью (избирательностью) действия. Катализатор не влияет на истинное равновесие, т.е. не меняет K и C равновесия. Он в равной степени ускоряет прямую и обратную реакции. Катализатор изменяет время достижения равновесия. Оно тем меньше, чем

активнее катализатор. Посторонние вещества, усиливающие действие катализатора - *промоторы* или *активаторы*. *Каталитические яды* - вещества, отравляющие катализатор.

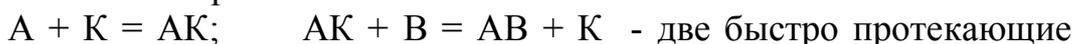
Рыхлый, неустойчивый катализатор со значительной поверхностью является более активным. Готовятся при низких температурах (частицы не могут перегруппироваться в более устойчивые формы).

Затем остановитесь на рассмотрении механизма действия катализатора.

Гомогенный катализ: катализатор образует в той же фазе промежуточные реакционноспособные продукты



+ катализатор



- две быстро протекающие стадии, в результате которых последовательно образуются частицы промежуточного соединения АК (затем активный комплекс АВК) и конечные продукты с регенерацией катализатора.

Гетерогенный катализ: Начальная стадия - диффузия частиц исходных реагентов к катализатору и поглощение частиц его поверхностью (активированная адсорбция). Последний процесс вызывает сближение молекул и повышение их химической активности, при этом под влиянием силового поля поверхностных атомов катализатора изменяется структура электронных оболочек молекул и, как следствие, понижается активационный барьер. В результате на катализаторе происходит реакция. Затем продукты взаимодействия покидают катализатор и переходят в объем. Таким образом, в гетерогенном катализе образуются промежуточные поверхностные соединения. Наиболее медленная из указанных стадий определяет скорость процесса в целом. Ускоряющее действие катализатора связано с тем, что реагирующие вещества образуют промежуточные соединения, что приводит к снижению энергии активации.

Процесс формирования промежуточных поверхностных соединений происходит на активных центрах катализатора. Силовые поля активных центров ослабляют связи между атомами адсорбированных молекул, что приводит к возрастанию реакционной способности.

Активные центры составляют небольшую долю всей поверхности катализаторов. Это подтверждается действием каталитических ядов, блокирующих активные центры; ничтожное количество их уменьшает активность катализатора или выводит из строя большие его массы. Путем дозировки отравления можно даже определить число активных центров на поверхности катализатора.

Катализатор измельчают для увеличения числа активных центров. Катализатор обычно наносят на инертный носитель с развитой поверхностью (осаждают) (силикагель, асбест, пемза). Важно число активных центров и характер их расположения. Чем больше соответствие между расположением атомов в адсорбируемом веществе и расположением активных центров на поверхности катализатора, тем он активнее. Геометрическое соответствие проявляется в близости значений межатомных расстояний в кристаллической

решетке катализатора и молекулах реагентов, а также в сходном расположении атомов в решетке и молекулах, что обеспечивает интенсивное взаимодействие реагента с катализатором при адсорбции. Если число активных центров или их расположение не соответствуют структуре молекул реагирующих веществ, процесс ускоряться не будет.

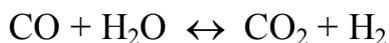
Затем перейдите к рассмотрению состояния химического равновесия и возможностей его смещения. Для этого вспомните принцип Ле Шателье (1884). “Если на систему, находящуюся в истинном равновесии, подействовать извне, изменяя какое-либо из условий, определяющих положение равновесия, то в системе усилится то из направлений, которое ослабляет эффект этого воздействия, и положение равновесия сместится в том же направлении”.

Это связано с тем, что внешнее воздействие в разной степени изменяет скорость двух взаимно противоположных процессов.

Равновесное состояние - термодинамическое состояние системы, которое при постоянных внешних условиях не изменяется во времени, причем стабильность характеристик системы (состав, давление и др.) не обусловлено протеканием какого-либо процесса с участием внешней среды.

Истинное равновесие является динамическим - обусловлено протеканием с одинаковой скоростью прямого и обратного процессов. В результате обратимого процесса в системе наступает *истинное равновесие* (устойчивое).

1. Система следует за изменением внешних воздействий.
2. При отсутствии их - она неизменна во времени.
3. При прекращении внешних воздействий система возвращается в состояние равновесия.
4. При истинном равновесии между действием и его результатом - количественная связь.
5. Состояние системы не зависит от того, с какой стороны она к нему подошла.



Кажущееся равновесие - заторможенное равновесие - метастабильное состояние - неизменность во времени (нефть, горючие вещества - в контакте с воздухом не горят, но при изменении условий происходят односторонние процессы, сопровождающиеся выделением большого количества теплоты).

Гремучая смесь:



Принцип Ле Шателье справедлив и для равновесных систем, не связанных с химическими превращениями (кипение, кр-я, растворение и т.д.). Не применим к системам в кажущемся равновесии.

I. Влияние температуры на равновесие.

Повышение температуры вызывает возрастание константы равновесия эндотермического процесса.

Направление смещения процесса определяется знаком теплового эффекта. Степень смещения равновесия определяется абсолютной величиной теплового эффекта; чем больше ΔH , тем значительнее влияние температуры.

$\Delta H \rightarrow 0$, температура практически не влияет на равновесие.

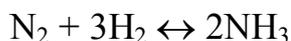
$$\Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K$$

$$\ln K = \left(\frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \right)$$

По наклону прямой, выражающей зависимость $\ln K$ от $1/T$ можно определить ΔH^0 реакции

II. Влияние давления на равновесие

Сжатие смещает химическое равновесие в направлении процесса, сопровождающегося уменьшением объема, а понижение давления вызывает сдвиг равновесия в сторону увеличения объема. Направление смещения определяется знаком ΔV . Степень смещения - абсолютной величиной ΔV .



III. Влияние концентрации на равновесие

Введение дополнительного количества реагента смещает равновесие в направлении уменьшения его концентрации.

Направление смещения определяется тем, какой реагент взят в избытке. Степень определяется стехиометрическими коэффициентами участвующих в реакции веществ.

В систему вводят инертные газы (уменьшая концентрацию реагентов); выводят продукты реакции.

Наконец, разберите понятие фазового равновесия, выясните суть понятий «степень свободы» и «число независимых компонентов».

Изменение внешних условий без нарушения устойчивости фазы - *степень свободы*.

Число независимых компонентов - есть наименьшее число участвующих в образовании системы веществ, необходимое для того, чтобы выразить химический состав всех фаз.

Правило фаз Гиббса (1878г.) связывает друг с другом число фаз, степеней свободы и независимых компонентов любой равновесной системы. Если влияющими на состояние равновесия внешними условиями являются только температура и давление, то правило это формулируется следующим образом: *число степеней свободы плюс число фаз равно числу независимых компонентов плюс 2*.

Например, для системы: $CaCO_3 \leftrightarrow CaO + CO_2$

$$C + \Phi = K + 2$$

$$C + 3 = 2 + 2, \text{ то есть } C = 1 - \text{одна степень свободы}$$

Методика решения типовых задач

Задача: Как изменится скорость реакции $2NO + O_2 = 2NO_2$, если увеличить давление в два раза?

Решение. Для системы газообразных веществ изменение давления равносильно изменению концентрации, так как давление газа и его объем находятся в обратно пропорциональной зависимости. При постоянной массе вещества увеличение давления (ведущее к уменьшению объема) отвечает увеличению концентрации.

Скорость реакции до изменения давления:

$$W_1 = k \cdot C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{O}}$$

а после изменения давления :

$$W_2 = k(2 C_{\text{NO}})^2 \cdot (2C_{\text{O}}) = 8kC_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{O}}$$

$$W_2 / W_1 = 8,$$

т.е. скорость реакции возрастет в 8 раз.

Задача: Чему равен температурный коэффициент скорости реакции, если при увеличении температуры от 10 до 40⁰С скорость реакции возросла в 27 раз?

Решение. По правилу Вант-Гоффа следует:

$$W_{t_2} = W_{t_1} \cdot \gamma^{10}$$

где:

W_{t_1} – скорость реакции при начальной температуре $t_1(10^{\circ}\text{C})$;

W_{t_2} – скорость реакции при конечной температуре $t_2(40^{\circ}\text{C})$;

γ^{10} - температурный коэффициент скорости реакции, показывающий, во сколько раз возрастает скорость реакции при повышении температуры на 10⁰С.

По условию задачи $W_{t_2} = 27 W_{t_1}$. Подставив вместо W_{t_2} его значение ($27 W_{t_1}$) и сократив обе части уравнения на W_{t_1} , получим:

$$27W_{t_1} = W_{t_1} \cdot \gamma^{(40-10)/10}$$

или $27 = \gamma^3$.

Отсюда $\gamma = \sqrt[3]{27} = 3$.

Задача: Как повлияет понижение температуры на состояние равновесия экзотермической реакции: $2\text{CO} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{CO}_2$?

Решение. Реакция экзотермическая (идет с выделением тепла). По принципу Ле-Шателье понижение температуры, т.е. отвод тепла, будет способствовать прямой реакции (равновесие сместится в сторону протекания прямой реакции).

ТЕМЫ 8-9. Теоретические основы коллоидной химии.

Дисперсные системы

Основные вопросы

Гетерогенные дисперсные системы, их значение в производстве продовольственных и непродовольственных товаров. Основные понятия дисперсных систем: дисперсная фаза, дисперсионная среда, степень дисперсности и удельная поверхность. Классификация гетерогенных

дисперсных систем по размеру частиц, агрегатному состоянию фазы и среды, взаимодействию между фазой и жидкой дисперсионной средой, по взаимодействию между частицами системы. Системы с жидкой и газообразной дисперсионной средой: золи, суспензии, эмульсии, пены, пасты.

Методы получения коллоидных систем: диспергирование, пептизация и конденсация.

Молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем. Диффузия. Первый закон Фика. Коэффициент диффузии и его зависимость от размера частиц (уравнение Эйнштейна). Особенности диффузии в коллоидных системах. Связь коэффициента диффузии со среднеквадратичным смещением частицы. Уравнение Эйнштейна-Смолуховского. Диализ и осмос. Проявления в природе и применение в технике. Особенности осмотического давления коллоидных систем.

Оптические свойства в дисперсных системах. Светорассеяние (опалесценция), флуоресценция. Уравнение Рэлея для светорассеяния, границы применимости и анализ уравнения. Приборы, основанные на светорассеянии - нефелометр и ультрамикроскоп. Поглощение света. Закон Бугера-Ламберта-Бэра и его применение в оптических методах анализа (фотоколориметрия и спектрофотометрия).

Двойной электрический слой (ДЭС) на границе раздела фаз. Механизм образования и строение ДЭС. Термодинамический и электрокинетический потенциалы, граница скольжения, толщина ДЭС. Влияние индифферентных и неиндифферентных электролитов на параметры ДЭС. Электрокинетические явления (электрофорез и электроосмос) и их практическое применение.

Устойчивость дисперсных систем. Агрегативная и кинетическая (седиментационная) устойчивость. Седиментация в дисперсных системах. Термодинамические и кинетические факторы агрегативной устойчивости. Физическая теория устойчивости и коагуляции - теория ДЛФО. Потенциальные кривые взаимодействия коллоидных частиц. Энергетический барьер и его значение для устойчивости. Взаимосвязь необратимой и обратимой агрегации частиц с параметрами потенциальных кривых взаимодействия. Структурообразование в пищевых и непищевых гетерогенных системах. Явление тиксотропии. Коагуляция коллоидных систем. Быстрая и медленная коагуляция. Влияние электролитов на величину энергетического барьера и коагуляцию. Правила коагуляции электролитами, порог коагуляции. Электростатический и неэлектростатические факторы устойчивости коллоидных систем.

Строение мицеллы. Зависимость состава мицеллы от условий получения коллоидного раствора.

Методические указания

Начните рассмотрение темы с основных понятий коллоидной химии: гетерогенная система, дисперсная фаза, дисперсионная среда, степень дисперсности.

Отметим, что при измельчении одного вещества, находящегося, например, в твердом состоянии, в другом, жидком или газообразном, можно получать частицы твердого вещества все меньшего и меньшего размера, распределенные в жидкости или газе. *Процесс дробления одного вещества в другом называется диспергированием, а полученные в результате гетерогенные системы, состоящие из частиц одного вещества, распределенных в однородной среде другого, называются дисперсными системами.*

Гетерогенные системы с частицами размером 10^{-5} - 10^{-7} называют *коллоидными*. Частицы коллоидных систем не видны визуально или в обычном микроскопе, так как они меньше длины волны видимого света. Для этих систем при сохранении гетерогенности характерно распределение частиц по всему объему. Частицы коллоидных систем состоят из большого числа молекул и являются отдельной фазой. Молекулы среды, в которой распределены коллоидные частицы, образуют другую фазу. Следовательно, всякая коллоидная система является гетерогенной и многофазной (как минимум двухфазной). Условием ее существования является нерастворимость вещества одной фазы в другой.

Обратите внимание на то, что степень раздробленности (дисперсность) коллоидных частиц определяет свойства дисперсных систем. Чем меньше размеры частиц, тем больше дисперсность.

Суспензии - грубодисперсные системы, диаметр частиц 10^{-4} см. частицы во взвешенном состоянии остаются недолго.

Повышение дисперсности до 10^{-5} см влечет за собой непрерывное хаотическое движение, благодаря чему они непрерывно диффундируют и являются кинетически устойчивыми - коллоидными системами. Чем меньше частицы дисперсной фазы, тем больше внутренняя поверхность между фазами, заметнее роль граничных слоев и поверхностных явлений.

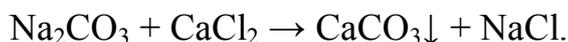
Микрогетерогенные системы - частицы с размерами не менее 1мк. Это порошки, эмульсии, пены.

Порошки - сажа, мука, сухие краски, пигменты, цемент, мел, известь, лекарственные препараты. Порошки относятся и к микрогетерогенным системам и к коллоидам.

Резиновые смеси: дисперсная фаза - сажа, дисперсионная среда - каучук. Краски: дисперсная фаза - пигмент, дисперсионная среда - олифа.

Два метода получения порошков:

конденсационный: коагуляция золой коллоидов или в результате химических реакций:



дисперсионный: дробление исходного сырья и разделение на фракции путем отсева.

Все дисперсные системы делят на три группы исходя из агрегатного состояния дисперсионной среды:

1. *Системы с газообразной дисперсионной средой.*

Аэрозоли: твердое в газообразном (Т/Г) - дым, твердые частицы в газе (размеры частиц менее 10^{-5} см). Аэрозоли - седиментационно-устойчивые - микрогетерогенные системы.

Дымы получают либо диспергированием, либо конденсированием. Диспергированием получают седиментационно неустойчивый дым.

Седиментационно устойчивые дымы получают в результате конденсационных процессов - конденсацией насыщенного пара (охлаждение или химический процесс). Условие конденсации - наличие центров конденсации - частиц или ионов.

Стабилизация аэрозолей - придание высокого электрического заряда - тогда частицы не слепляются при столкновениях.

Борьба с аэрозолями:

- механический способ: отделение дисперсной фазы от дисперсионной среды - фильтрация.
- электрический способ - электрофорез - электроосаждение при движении частиц в электрическом поле.

Туманы - жидкое в газообразном (Ж/Г), свойства аналогичны дымам.

Газ в газообразном (Γ_1/Γ_2)- неколлоидная система, так как она гомогенна.

2. *Системы с жидкой дисперсионной средой.*

Дисперсная фаза - твердое, дисперсионная среда - жидкость (Т/Ж) - коллоидные растворы золота, серебра, висмута, платины, олова, синтетические латексы.

$\text{Ж}_1/\text{Ж}_2$ - эмульсии (молоко, масла, крема, мази, вода/нефть).

$\Gamma/\text{Ж}$ - эмульсии газов (пены).

$\text{Ж}_1/\text{Ж}_2$ - степень дисперсности - 10^{-3} - 10^{-5} см. это микрогетерогенные системы из двух несмешивающихся жидкостей. Одна из них диспергированна в другой в виде мелких капелек. Обычно одна из фаз - вода. Другую жидкость принято называть маслом. Для того, чтобы эмульсия была устойчивой необходим эмульгатор. Различают два типа эмульсии:

I тип. Дисперсная фаза - масло, дисперсионная среда - вода. М/В.

II тип. Дисперсная фаза - вода, дисперсионная среда - масло. В/М.

Как определить тип эмульсии?

1. Эмульсию смешивают с водой. Если она смешивается с водой - тип I, если нет - тип II.

2. Электропроводность у типа I - высокая, у типа II

Получают эмульсии диспергированным перемешиванием в специальных приборах - мешалках и конденсационным методом (замена растворителя).

Эмульсии делятся на две группы:

- Эмульсии разбавленные - концентрация дисперсной фазы мала.

- Эмульсии концентрированные - концентрация дисперсной фазы значительна.

Наиболее часто встречаются эмульсии с объемной концентрацией более 1%. Они устойчивы лишь в присутствии эмульгатора.

М/В - тип I	В/М - тип II
Стабилизация: мылами (олеат натрия), белками	Стабилизация: смолами (олеат Ca^{2+} - поливалентный ион)

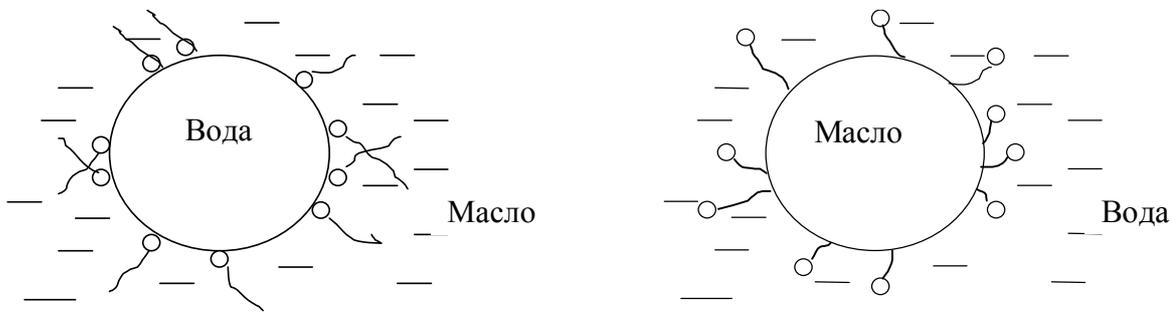


Схема расположения молекул эмульгатора на капельках эмульсий.

Общее правило - эмульгатор имеет средство с той жидкостью, которая является дисперсионной средой. С помощью эмульгатора получают до 99% эмульсий. Более 74% из них - желатинированные эмульсии - смазки, масло, маргарин, кремы, майонез. Твердые эмульгаторы - мел, глина, сажа.

Деэмульгирование. Химические методы - разрушение эмульгатора кислотой. Поверхностно-активные вещества не образуют прочных пленок.

В пенах (Г/Ж) дисперсионная среда вытянута в тонкие пленки. Концентрация дисперсной фазы (газа) велика, поэтому они подобны желатинированным эмульсиям. Существуют и твердообразные пены - пастила, суфле, мусс, изоляционные материалы. Пенообразователи: стабилизаторы мыла, ВМС - дающие пленки, окружающие пузырьки газа. При отверждении пленок образуются твердые пены - пенопласты, пенобетоны, микропористая резина. В пищевых пенах - желатин.

Суспензии - взвеси порошков в жидкостях. Они представляют собой микрогетерогенные системы, седиментационно-неустойчивые. Устойчивость появляется тогда, когда частицы покрыты сольватационными оболочками, состоящими из молекул дисперсионной среды. Для этого необходима хорошая смачиваемость частиц дисперсионной фазы. Гидрофильные порошки - CaCO_3 , BaSO_4 , Al_2O_3 , сажа в бензоле.

3. Системы с твердой дисперсионной средой.

Т₁/Т₂ - сталь, чугун, сплавы, драгоценные камни, цветные стекла, черный алмаз.

Г/Т - пемза, туф, резины, пенопласт.

Ж/Т - вода в парафине.

Затем перейдите к рассмотрению свойств дисперсных систем. При этом начните с молекулярно-кинетических свойств. Молекулярно-кинетическая теория рассматривает коллоидные системы как частный случай истинных растворов. Это позволяет объяснить явление осмоса, диффузии,

седиментационного равновесия и др. Нет качественной разницы между молекулярно-кинетическими свойствами коллоидных систем и истинных растворов. Молекулярно-кинетическая теория применима ко всем частицам, достаточно малым, чтобы принять участие в тепловом движении (размеры 10^{-4} см и меньше).

А) Броуновское движение.

Это движение выражается в том, что частицы дисперсной фазы под действием ударов молекул дисперсионной среды (среды, находящейся в постоянном молекулярно-тепловом движении) приходят в состояние хаотического движения. Характер движения частиц зависит от их размеров. Крупные частицы "танцуют" на месте, меньшие - совершают побеги в различные стороны, так как часть ударов молекул жидкости о коллоидные частицы оказываются некомпенсированными.

Б) Диффузия.

Если в коллоидной системе не выровнены концентрации, частицы, находящиеся в броуновском движении обнаруживают диффузионное перемещение, т.е. самопроизвольное выравнивание концентрация под влиянием беспорядочного теплового движения (консервирование, крашение тканей). Процесс диффузии всегда необратим и идет до полного выравнивания концентраций. Течение процесса обуславливается градиентом концентраций - степенью не выравненности - изменение концентрации на единицу расстояния.

Диффузия заканчивается наступлением равновесия - равномерного распределения молекул или частиц по всему объему системы.

Диффузия универсальна: наблюдается в истинных растворах, в коллоидных системах, газовых смесях. Различия носят только количественный характер и выражаются в скоростях процесса, зависящих от величины и формы частиц. Коллоидные частицы диффундируют медленнее.

Скорость диффузии характеризуется первым законом Фика:

$$\frac{1}{S} \cdot \frac{dm}{dt} = - \frac{dc}{dx} D$$

где dm - количество диффундирующего вещества, моль; dc/dx - градиент концентрации, т.е. изменение концентрации на единицу расстояния (величина, характеризующая степень невыравненности концентрации); S - площадь поперечного сечения, через которую диффундирует вещество; dt - время, сек; D - коэффициент диффузии.

$\frac{1}{S} \cdot \frac{dm}{dt}$ - представляет собой количество вещества, проходящее через единицу площади в единицу

Такая единица времени - скорость диффузии.

концентрации, то ставит знак (-).

Скорость диффузии пропорциональная градиенту концентрации.

D - коэффициент пропорциональности, коэффициент диффузии.

Физический смысл D . Если $S=1$, $d\tau = 1$, $-dc/dx = 1$, то $D = dm$, т.е.

$$dm = - \frac{dc}{dx} \cdot D \cdot S \cdot d\tau$$

количеству вещества (в молях) диффундирующего в единицу времени через единицу площади при градиенте концентраций равном 1. D - это удельная скорость диффузии.

$$[D] = \text{моль см}^3 / \text{моль см}^2 \text{ сек} = \text{см}^2 / \text{сек}.$$

Используя уравнение Эйнштейна:

$$D = \frac{RT}{N 6\pi r \eta}$$

где R - универсальная газовая постоянная, N - число Авогадро, T - температура, η - вязкость, r - радиус частиц
можно найти размеры частиц.

В коллоидной системе D можно найти в результате наблюдения за броуновским движением.

В) *Осмоз.*

Для коллоидных систем осмотическое давление очень мало., так как размеры частиц обычно на несколько порядков больше молекул и, следовательно, число частиц в единице объема коллоидного раствора в десятки и сотни тысяч раз меньше, чем в единице объема истинного раствора. Осмотическое давление пропорционально числу отдельных частиц, принимающих участие в молекулярно-тепловом движении, то есть числу молекул в единице объема:

$$\pi = nRT/N,$$

где n - числу молекул вещества в единице объема ($n \approx 1/r^3$, где r - линейные размеры частиц), N - число Авогадро.

Г) *Седиментация.*

Седиментация заключается в свободном оседании частиц под действием силы тяжести, если плотность частиц больше, чем плотность жидкости. Таким образом, грубодисперсные системы седиментационно неустойчивы. Сила тяжести частиц (размером более 1 микрона), не принимающих участия в тепловом движении, не уравновешивается диффузией. Нарушается так называемое седиментационное равновесие и протекает седиментация - свободное оседание под действием силы тяжести.

Седиментационная устойчивость - устойчивость против оседания, связана с размером частиц.

Агрегатная устойчивость - устойчивость против сцепления, против коагуляции:

$$v = \frac{2}{9} \frac{r^2 (d_1 - d_2) g}{\eta}$$

где d_1 , d_2 - плотности дисперсионной фазы и среды, η - вязкость, g - ускорение силы тяжести, r - размер частиц ($r = C\sqrt{v}$), C - постоянная Стокса.

Затем перейдите к рассмотрению электрических свойств коллоидных систем. Обратите внимание, что они обуславливаются составом и строением междуфазных адсорбционных слоев.

Электрофорез - движение частиц диспергированной фазы в электрическом поле к противоположно заряженному электроду.

Электроосмос - перенос жидкости относительно твердой стенки под влиянием внешней разности потенциалов.

Все явления движения фаз вдоль поверхности раздела, вызванные внешним электрическим полем или приводящие к возникновению электрического поля (потенциал течения, оседания) называются электрокинетическими явлениями.

Потенциал оседания - твердые частицы в жидкости направленно перемещаются под действием силы тяжести, ультразвука; потенциал течения - возникает при продавливании жидкости через пористую пробку, что способствует возникновению разности потенциалов.

Положительно заряженные частицы - гидроокиси железа, алюминия, хрома; красители; белки в кислой среде.

Отрицательно заряженные частицы - золи золота, серебра, платины, меди, сурьмы; сульфиды мышьяка, сурьмы, свинца; сера, мыло, крахмал, пектины, белки в щелочной среде.

Внутренний слой образован металлом, внешний слой - прилегающим слоем жидкости на постоянно малом расстоянии, равном радиусу сольватированного иона.

Внутренняя часть двойного слоя образована двумя рядами ионов, близко расположенных друг от друга:



Адсорбционный слой не является в целом электронейтральным, так как количество ионов второго ряда не совпадает с числом ионов первого ряда ввиду специфичности адсорбции ионов (-) и (+).

Недостающие заряды для компенсации потенциал определяющих ионов располагаются во внешней диффузной части двойного слоя, которая связана больше с жидкой фазой.



Диффузная часть двойного слоя подвижна, жидкая фаза - адсорбционная часть неподвижна. Разность потенциала этих фаз - электрокинетический потенциал ξ .

Электрические свойства коллоидов представляют большой практический интерес. Электрофорез применяют в лечебной практике для введения в организм лекарственных веществ, электроосмос используют для очистки дубленых кож, обезвоживания древесины.

Электрохимические явления основаны на представлении о двойном электрическом слое.

На границе раздела фаз возникает двойной электрический слой, так как происходит перераспределение электрического заряда при переходе заряженных частиц (ионов, электронов) из одной фазы в другую. Заряд одного знака образуется на поверхности одной фазы, другого - на другой поверхности.

Причины образования двойного электрического слоя:

1. переход катионов из металла в раствор. Механизм - ионы кристаллической решетки металла гидратируются водой и перейдут обратно в раствор. На поверхности металла избыточные электроны, которые притягивают из раствора (+) катионы металла. На границе металл-раствор возникает равновесный двойной слой.
2. Соприкосновение двух несмешивающихся жидкостей: вода-масло.
3. Адсорбция на поверхности ионов из раствора.

Разберитесь в сущности следующих способов получения коллоидных растворов:

Диспергирование - дробление на мелкие частицы с помощью физического измельчения, ультразвука, электрического диспергирования постоянным и переменным электрическим полем..

Конденсация - создание условий для соединения мелких частиц коллоидной степени дисперсности (от 1 до 100 мкм).

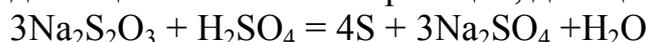
Для достижения агрегативной устойчивости необходим еще стабилизатор, создающие защитный (адсорбционный) слой вокруг частиц.

Тонкоизмельченные вещества приобретают новые ценные свойства: лучшую красящую способность, яркость, утойчивость - краски; катализаторы - повышенную активность; продловольственные товары - лучшие вкусовые качества; белок, крахмал в раздробленном состоянии лучше растворяются в воде при комнатной температуре. При измельчении используется коллоидная мельница, которая изщмельчает до размера 1 - 0,1мк.

Эмульгаторы - жидкости, способные вытягиваться в тонкие пленки и нити, которые впоследствии распадаются на капельки.

Конденсация - выпаривание растворителя или замена его другим, в котором дисперсная фаза не растворима (духи в воде), охлаждение паров жидкости и твердых тел, сопровождающееся расширением или смешиванием с большим объемом воздуха (туман).

Химическая конденсация - химическая реакция, дающая осадок:



золь

Пептизация - переход вещества осадка в коллоидный раствор под действием электролита. Электролит - пептизатор.



адсорбционная пептизация

Пептизаторы - ПАВ, скорость пептизации определяется концентрацией и химическими свойствами пептизатора, количеством осадка, температурой, перемешиванием, наличием ультразвука, радиоактивного облучения.

Диализ - очистка коллоидных растворов диффузией через полупроницаемые перегородки истинно и коллоидно растворенных веществ (желатин, целлофан, пергамент, керамика, иониты).

Электродиализ - перенос электрическим током ионов электролита к электродам.

Очищают диализом белки, дубящие вещества, красители. Диализ - вымачивание соленой рыбы, мяса, овощей и др. Электродиализ сыворотки сохраняет в ней протеины и лактозу.

Стабилизация. Коллоидные растворы термодинамически неустойчивы, так как обладают большим запасом свободной энергии. Существуют два вида устойчивости: кинетическая (седиментационная) и агрегативная.

Седиментационная устойчивость связана с диффузией и броуновским движением. Агрегативная - изменением степени дисперсности.

Слияние капелек в туманах, эмульсиях, пенах - коалесценцизм - самопроизвольное уменьшение дисперсности.

Коагуляция - укрупнение частиц и нарушение агрегативной устойчивости под действием молекулярных сил притяжения.

Коагуляция подразделяется на скрытую и явную. При скрытой коагуляции на первой стадии еще не выпадает осадок, протекает быстро. На второй стадии протекает дальнейшая агрегация частиц и выпадение вещества в осадок - коагель или коагулят.

Коагуляцию могут вызвать электролиты и неэлектролиты, температура, механическое воздействие, свет, облучение, электрический ток. Особую роль играют электролиты.

Минимальная концентрация электролита, вызывающая быструю коагуляцию, называется порогом коагуляции и измеряется в молях/литр коллоидного раствора.

Коагулирующий ион должен иметь заряд, противоположный заряду частицы, что было установлено Гарди. Шульце ввел понятие коагулирующей способности - величине, обратной порогу коагуляции:

$$КС = 1/ПК$$

Правило Шульце-Гарди: с повышением валентности иона уменьшается концентрация добавляемого коагулирующего электролита.

Соотношение порогов коагуляции для одно-, двух-, трехвалентных ионов соответствует соотношению 100:10:1.

Исключение из правила: специфическая адсорбция, пептизация осадка, химическое взаимодействие с ионами двойного электрического слоя мицеллы (ионы водорода, тяжелые металлы, органические катионы - красители).

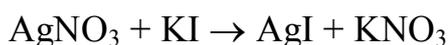
Стабилизировать коллоиды можно с помощью ПАВ, которые адсорбируясь на гранях зародышей осадка, изменяют их форму и замедляют рост. Это структурно-механическая стабилизация. С их помощью можно получать системы с очень большой устойчивостью. Защитное действие коллоидов играет большую роль в производстве пищевых изделий, лечебных препаратов, технических эмульсий. Золи защищенных коллоидов не следуют правилу Шульце-Гарди.

Коагуляция широко используется при очистке воды солями алюминия и железа - образуются коагелы, захватывающие примеси. Большое значение имеют процессы коагуляции в маслосыродельной, пивоваренной, бродильной, кондитерской промышленности, хлебопечении.

Методика решения типовых задач

Задача: Коллоидный раствор получен в результате реакции обмена при смешивании равных объемов раствора $AgNO_3$ 0,0005 н и раствора KI 0,0001 н. Написать формулу мицеллы золя.

Решение. 1. Известно, что вещество, которое берется в избытке, обычно является стабилизатором, в данном случае им будет $AgNO_3$. Пишем реакцию обмена:



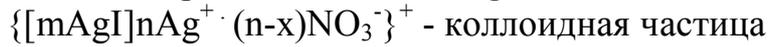
При данных условиях молекулы AgI , конденсируясь, образуют ядро мицеллы $[mAgI]$.

2. По правилу Пескова-Фаянса на любой твердой поверхности адсорбируются родственные ионы, находящиеся в избытке и имеющие общую атомную группировку. По условию в избытке - соль $AgNO_3$, которая диссоциирует на ионы Ag^+ и NO_3^- . Согласно правилу Пескова-Фаянса на ядре $[mAgI]$ будут адсорбироваться ионы Ag^+ . Эти ионы плотно прилегают к ядру

и называются потенциалоопределяющими. Они образуют неподвижную часть двойного электрического слоя и определяют направление движения коллоидной частицы при электрофорезе.

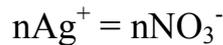
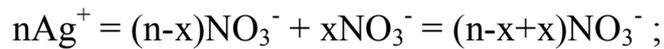
3. Далее положительно заряженные ионы $n\text{Ag}^+$ притягивают из раствора часть находящихся в избытке ионов NO_3^- и, таким образом, образуется адсорбционный слой противоионов $(n - x)\text{NO}_3^-$.

Ядро $[\text{mAgI}]$, адсорбционный слой ионов $n\text{Ag}^+$ и противоионов $(n - x)\text{NO}_3^-$ образуют частицу, несущую положительный заряд, так как число положительно заряженных ионов Ag^+ больше на число x .

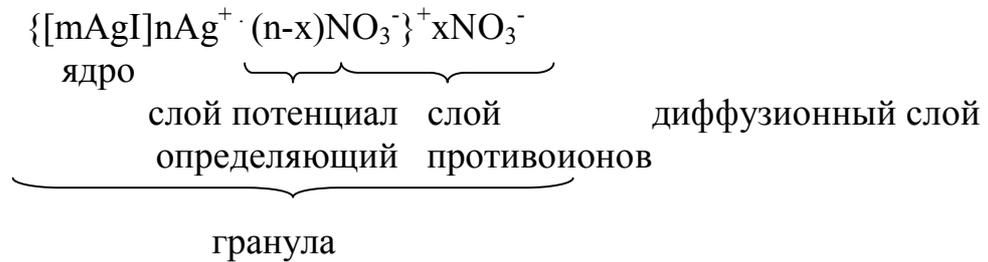


Другая часть противоионов NO_3^- образуют диффузную часть двойного электрического слоя, окружающего ядро мицеллы.

4. Таким образом, мицелла - это агрегат молекул и ионов, состоящий из ядра и двойного электрического слоя. А двойной электрический слой состоит из адсорбционного слоя ионов и противоионов и диффузного слоя противоионов. Мицелла электронейтральна, так как число зарядов отрицательных ионов NO_3^- равно числу зарядов положительных ионов Ag^+ .



Формула мицеллы золя



ТЕМА 10. Поверхностные и сорбционные процессы

Основные вопросы

Термодинамика поверхностных явлений. Поверхность раздела фаз. Молекулярное взаимодействие на поверхности раздела. Свободная поверхностная энергия. Избыток свободной поверхностной энергии в коллоидных системах и пути его снижения. Классификация поверхностных явлений (адсорбция, адгезия, смачивание и капиллярные явления).

Физическая и химическая адсорбция. Кинетика адсорбции. Адсорбционное равновесие. Изотермы адсорбции. Молекулярная адсорбция на границе твердое тело - газ. Теория мономолекулярной адсорбции. Уравнение Лангмюра. Адсорбция на гладких поверхностях и пористых адсорбентах, капиллярная конденсация.

Адсорбция электролитов на границе твердое тело - раствор. Избирательная адсорбция ионов. Обменная адсорбция ионов. Адсорбция на границе раствор - газ. Поверхностное натяжение жидкости, взаимосвязь с внутренним давлением. Методы измерения поверхностного натяжения растворов. Изотермы поверхностного натяжения на границе водный раствор-газ. Поверхностно-активные вещества (ПАВ) и инактивные вещества. Свойства ПАВ. Строение молекул ПАВ и их адсорбционных слоев. Уравнение адсорбции Гиббса. Поверхностная активность. Правило Траубе.

Методические указания

В гетерогенных системах важную роль играют явления, происходящие вблизи поверхности раздела фаз, так называемые *поверхностные явления*.

Запомните, что всякая поверхность раздела между фазами отличается по своим физико-химическим свойствам от внутренних частей обеих граничащих фаз. В отличие от глубинных слоев, действие сил притяжения между частицами в любом поверхностном слое полностью не скомпенсировано, вследствие чего на поверхности раздела появляется некоторый запас *свободной поверхностной энергии*.

Из термодинамики известно, что в системах, обладающих избытком свободной энергии, могут самопроизвольно протекать процессы, приводящие к понижению запаса этой энергии. Одним из таких самопроизвольных процессов, протекающих на границе раздела двух фаз, является *сорбция*.

Сорбция - это процесс поглощения каким-нибудь веществом других веществ. Различают несколько видов сорбции:

1). *Адсорбция* - всякое изменение концентрации вещества у поверхности раздела двух фаз.

Адсорбция наблюдается на границах раздела жидкость-газ, жидкость 1 - жидкость 2 (несмешивающаяся с жидкостью 1), твердое тело - газ, твердое тело - жидкость. На практике особенно широко используется адсорбция твердыми поверхностями.

Вещество, поглощающее своей поверхностью молекулы или ионы других веществ, называется адсорбентом. Хорошими твердыми

адсорбентами являются все вещества, обладающие сильно развитой поверхностью: активированный уголь, силикагель, окись алюминия, различные глины. Так, например, 1 г. активированного древесного угля обладает суммарной поверхностью 900-1000 м², поэтому древесный уголь хорошо адсорбирует многие газы, пары, жидкости и растворенные вещества.

2). *Абсорбция - это процесс поглощения вещества, начинающийся на поверхности и распространяющийся в глубь поглотителя.*

Иными словами, при абсорбции поглощаемое вещество диффундирует вглубь поглотителя и распределяется по объему. Примером абсорбции может служить поглощение водорода платиной или палладием.

3). *Хемосорбция - это разновидность сорбции, характеризующаяся не только изменением концентрации вещества на границе раздела фаз, но и одновременным образованием нового вещества за счет проявления валентных (химических) сил.*

Поглощение аммиака водой, сопровождающееся образованием нового вещества - гидроксида аммония, представляет собой процесс хемосорбции.

Вещество, на поверхности которого идет адсорбция, называется адсорбентом,

Вещество, которое адсорбируется на поверхности адсорбента, называется адсорбтивом.

Адсорбцию Γ обычно выражают количеством адсорбтива x , приходящимся на единицу площади поверхности адсорбента S (моль/м²):

$$\Gamma = x/S$$

Процесс адсорбции обратим. Частицы в адсорбционных слоях не закреплены жестко, они испытывают колебательные движения непрерывно - то приближаясь к поверхности адсорбента, то удаляясь от нее. Некоторые из них могут выходить за пределы действия сил притяжения, проявляющихся со стороны молекул или атомов поверхностного слоя. В таком случае наблюдается обратный процесс - *процесс десорбции, т.е. отрыв молекул или ионов адсорбированных веществ от поверхности адсорбента и уход их в окружающее пространство.* При постоянной температуре оба эти процесса довольно быстро приводят систему в состояние *адсорбционного равновесия:*

адсорбция \Leftrightarrow десорбция

при котором среднее число частиц, покидающих поверхностный слой, становится равным среднему числу частиц, адсорбируемых за тот же отрезок времени.

Адсорбция характеризуется малой величиной $E_{\text{акт}}$ (низким энергетическим барьером) и, следовательно, обладает большой скоростью протекания.

Адсорбция носит избирательный характер. Так, например, активированный уголь хорошо поглощает хлор, но не адсорбирует окись углерода (по этой причине при тушении пожаров нельзя пользоваться угольными противогазами, т.к. в зоне пожара всегда наблюдается большое скопление СО).

Процесс адсорбции экзотермичен, поэтому в соответствии с принципом Ле-Шателье его выгодно осуществлять при сравнительно низких температурах. С повышением температуры амплитуда колебаний частиц, адсорбированных поверхностью, увеличивается, в результате чего равновесие смещается в сторону усиления процесса десорбции.

Существуют различные точки зрения на природу адсорбционных сил.

Согласно *химической теории адсорбции* (И. Лангмюр, А.Г. Гурвич) поверхность всякого адсорбента неоднородна. На ней имеются участки, где некомпенсированность межмолекулярных, межатомных или межионных сил выражена наиболее сильно (так называемые *адсорбционные центры*). Ненасыщенные или некомпенсированные силы адсорбционных центров, по мнению создателей теории, являются валентными (химическими) силами.

По *физической теории адсорбции* (Поляни) природа адсорбционных сил чисто физическая, связанная с проявлением остаточных межмолекулярных ван-дер-ваальсовских сил.

Согласно современным представлениям, при адсорбции проявляются все виды физических и химических сил, т.е. адсорбция - это физико-химический процесс.

Затем перейдите к рассмотрению адсорбции на границе жидкость-газ и жидкость-жидкость. Свободная энергия поверхности жидкости F определяется произведением коэффициента поверхностного натяжения σ (его можно рассматривать как свободную энергию единицы поверхности) и величины общей поверхности S :

$$F = \sigma S$$

У чистых жидкостей при неизменной температуре величина F может уменьшаться только в результате уменьшения поверхности раздела S . В растворах она изменяется в связи с изменением σ . Это может происходить в результате адсорбции растворенных веществ.

Различные вещества, растворяясь в одной и той же жидкости, могут либо повышать, либо понижать поверхностное натяжение и соответственно изменять запас поверхностной энергии системы. *Вещества, понижающие поверхностное натяжение жидкости, называются поверхностно-активными веществами. Вещества, повышающие величину поверхностного натяжения жидкости, называются поверхностно-неактивными веществами.*

Для случая адсорбции на границах раздела жидкость - газ и жидкость1 - жидкость2 (несмешивающаяся с жидкостью1) в 1876г. Гиббсом была выведена зависимость между величиной адсорбции, концентрацией раствора и поверхностным натяжением при данной температуре:

$$\Gamma = -c/RT * d\sigma/dc$$

где Γ - величина адсорбции, кмоль/м², $d\sigma/dc$ - изменение поверхностного натяжения, н/м.

Из уравнения следует, что если $d\sigma/dc > 0$, $\Gamma < 0$ (т.н. отрицательная адсорбция, т.е. молекулы вещества уходят с поверхности в глубь раствора и

концентрация растворенного вещества в поверхностном слое уменьшается). Если $d\sigma/dc < 0$, то $\Gamma > 0$ (т.н. положительная адсорбция, т.е. концентрация вещества в поверхностном слое выше, чем в объеме). Для поверхностно-активных веществ $\Gamma > 0$, для поверхностно-неактивных $\Gamma < 0$. Если поверхностное натяжение не изменяется с концентрацией растворенного вещества, то $d\sigma/dc = 0$ и $\Gamma = 0$.

Работами В.Гаркинса и И.Лангмюра было установлено, что несимметрично построенные удлиненной формы молекулы органических веществ, содержащие неполярные участки (углеводородные радикалы) и полярные группы (-ОН, -NO₂, -COОН и др), в поверхностных слоях жидкости располагаются определенным образом: полярные группы их обращены к полярной жидкости, а неполярные "выталкиваются" в неполярную среду.

Вещества, молекулы которых содержат одновременно неполярные участки и полярные группы, называются дифильными. Так, например, если в воде растворить мыло C₁₇H₃₅COONa, то неполярный углеводородный радикал C₁₇H₃₅- будет находиться в воздухе, а полярная часть -COONa - в воде. На поверхности бензола, являющегося неполярной жидкостью, ориентация молекул мыла будет противоположной: к бензолу обращен радикал, а полярная группа вытолкнута в воздух.

Подобная же закономерная ориентация органических молекул часто наблюдается и в пограничных слоях между двумя взаимно несмешивающимися жидкостями.

Поверхностная активность дифильных молекул ПАВ зависит от длины углеводородного радикала. Чем длиннее неполярная углеводородная цепь, тем в большей степени молекулы ПАВ вытесняются на поверхность, и тем больше снижается поверхностное натяжение. Следует только иметь в виду, что выталкивание неполярного углеводородного радикала на поверхность происходит не благодаря силам отталкивания между ним и молекулами воды, а потому что силы притяжения между молекулами воды и неполярным радикалом значительно слабее, чем силы притяжения между молекулами воды.

Зависимость между длиной углеводородной цепи и способностью ПАВ снижать поверхностное натяжение сформулировано в виде *правила Траубе*:

В гомологическом ряду нормальных жирных кислот поверхностная активность по отношению к воде возрастает приблизительно в 3,2 раза на каждую группу -CH₂-.

Затем рассмотрите закономерности адсорбции газов и растворенных веществ твердыми адсорбентами. Адсорбция твердыми адсорбентами в практическом отношении наиболее важна. Поверхность твердого тела, так же как и жидкости, обладает избытком поверхностной энергии, поэтому на границе раздела между твердым телом и газом и между твердым телом и жидкостью происходит адсорбция веществ, понижающих запас поверхностной энергии.

Адсорбция твердыми телами зависит от величины поверхности: чем сильнее раздроблено твердое тело или чем больше его пористость, тем

больше поверхность и способность к адсорбции. При адсорбции происходит заполнение поверхности адсорбента частицами вещества до тех пор, пока между веществом, находящимся на поверхности и оставшимся в окружающей среде, не установится состояние равновесия.

Количество вещества в молях, поглощенное 1 см² поверхности при достижении равновесия в данных условиях, называется удельной адсорбцией Γ , моль/см²:

$$\Gamma = x/S$$

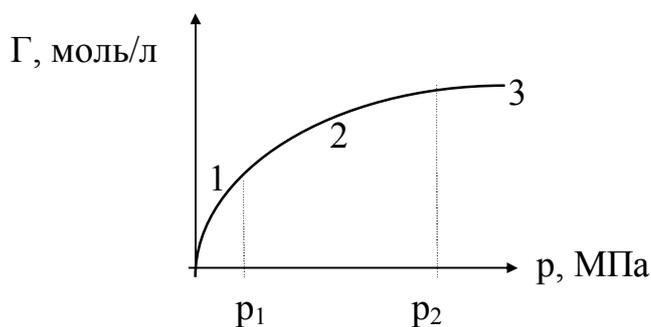
где x - число молей, S - поверхность адсорбента.

В большинстве случаев из-за невозможности непосредственного определения поверхности твердого адсорбента (особенно в случае пористых веществ) величину удельной адсорбции приходится рассчитывать на 1 грамм адсорбента:

$$\Gamma = x/m$$

где x - количество молей адсорбированного вещества, m - количество граммов адсорбента.

Количество газа, адсорбированного определенным количеством адсорбента, зависит от природы газа, его давления и температуры. Зависимость количества адсорбированного газа от давления, устанавливающегося при достижении равновесия при постоянной температуре, графически изображается кривой, называемой *изотермой адсорбции* (см. рис.).



Изотерма адсорбции

На изотерме адсорбции можно выделить три участка. В области малых давлений (участок 1) количество адсорбированного газа растет пропорционально давлению его. При дальнейшем повышении давления количество адсорбированного газа увеличивается, но в меньшей степени (участок 2). При достаточно высоких давлениях количество адсорбируемого газа практически не изменяется с ростом давления и кривая становится параллельной оси абсцисс (участок 3). С физической точки зрения это соответствует насыщению поверхности адсорбента молекулами газа.

Аналогичная зависимость наблюдается и при адсорбции растворенных веществ. Для областей средних давлений (участок 2) хорошо согласуются с опытными данными результаты, полученные с помощью эмпирического уравнения Фрейндлиха

$$x/m = kp^{1/n}$$

где p - давление газа при достижении равновесия; k и n - постоянные для данного адсорбента и газа при заданной температуре; их находят графически, для чего используют уравнение (81) в логарифмическом виде:

$$\lg(x/m) = \lg k + 1/n \lg p$$

Для характеристики адсорбции из растворов в уравнении Фрейндлиха вместо давлений используют концентрации растворов при установившемся равновесии.

Однако уравнение Фрейндлиха не описывает процесс адсорбции в областях низких (участок 1) и высоких (участок 3) давлений (или концентраций). Для этих целей более удачно использование другого уравнения - уравнения Лангмюра.

В основу теоретического вывода своего уравнения изотермы адсорбции Лэнгмюр положил следующие основные допущения:

- 1). Адсорбция молекул происходит не на всей поверхности адсорбента, а только на определенных ее участках - *адсорбционных центрах*.
- 2). Каждый адсорбционный центр может удерживать только одну молекулу адсорбтива, т.е. адсорбтив распределяется на адсорбенте мономолекулярным слоем.
- 3). Адсорбированные молекулы удерживаются адсорбционными центрами только в течение определенного времени, затем отрываются и переходят в газовую фазу. При повышении температуры среднее время пребывания молекул на поверхности уменьшается, следовательно, уменьшается адсорбция.

Уравнение Лангмюра имеет следующий вид:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} bp / (1 + bp)$$

где Γ - адсорбция, Γ_{∞} - предельное значение адсорбции, p - равновесное давление, b - постоянная.

Уравнение Лангмюра достаточно хорошо описывает изотерму адсорбции в широком интервале давлений. При очень малых (по сравнению с единицей) давлениях в знаменателе уравнения можно пренебречь слагаемым bp . Тогда оно принимает вид:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} bp$$

т.е. величина адсорбции прямо пропорциональна давлению. При больших давлениях в данном уравнении можно пренебречь единицей по сравнению с произведением bp , тогда

$$\Gamma = \Gamma_{\infty}$$

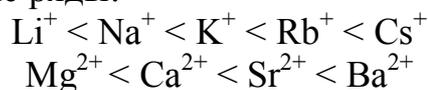
Это означает, что количество адсорбированного вещества достигло предела и уже не зависит от давления.

Закономерности адсорбции веществ из растворов в общем аналогичны адсорбционным процессам для газов. Однако часто явления адсорбции в растворах усложняются тем, что на поверхности адсорбента наряду с адсорбцией растворенных веществ имеет место также адсорбция молекул растворителя.

На практике адсорбцию твердым адсорбентом используют очень широко. Так, например, в спиртовом производстве из водноспиртовой смеси адсорбцией на угле удаляют сивушные масла. В сахарной и крахмалопаточной промышленности углем обесцвечивают сахарные и глюкозные сиропы. Глины применяют для рафинации жиров - очистке жиров от свободных жирных кислот, смолистых и красящих веществ.

Наконец, рассмотрите особенности ионной и ионообменной адсорбции. Помимо адсорбции нейтральных молекул часто наблюдается адсорбция ионов, содержащихся в растворе. Это процесс более сложный по сравнению с молекулярной адсорбцией. Адсорбция ионов в значительной степени зависит от природы адсорбента. Ионы, способные поляризоваться, адсорбируются, как правило, поверхностью веществ, состоящих из полярных молекул или ионов. Микроучастки поверхности, имеющие тот или иной заряд, адсорбируют только противоположно заряженные ионы. Протоионы электролита не адсорбируются поверхностью адсорбента, а накапливаются вблизи ее, образуя *двойной электрический слой*.

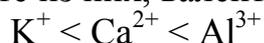
На способность адсорбироваться сильно влияет также природа ионов. При одинаковой валентности наибольшую способность к адсорбции обнаруживают ионы наибольшего радиуса. Такие ионы легче поляризуются и меньше склонны к гидратации. Наличие гидратных оболочек у ионов препятствует адсорбции ионов. По возрастающей способности адсорбироваться одновалентные и двухвалентные катионы можно расположить в следующие ряды:



Одновалентные анионы по их возрастающей способности адсорбироваться располагаются в таком порядке:

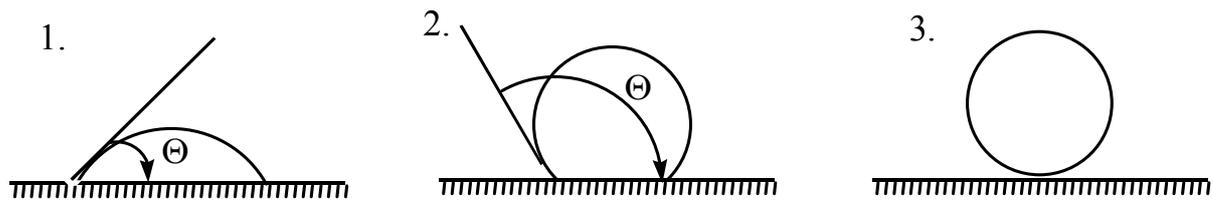


При наличии в растворе ионов различной валентности сильнее притягиваются поверхностью те из них, валентность которых больше:



Адсорбция ионов имеет ярко выраженный избирательный характер, в большинстве случаев протекает необратимо и часто с повышением температуры возрастает. Иногда ионная адсорбция сопровождается *ионным обменом*. При этом твердая фаза, практически нерастворимая в воде, поглощает из раствора катионы или анионы при одновременном выделении в раствор эквивалентного количества других катионов или анионов. К ионному обмену способны некоторые природные алюмосиликаты (цеолиты), а также искусственно получаемые высокомолекулярные соединения - ионообменные смолы и иониты.

Ещё одной разновидностью поверхностных явлений является возникновение поверхностного натяжения твердых тел. Его измеряют косвенными методами. Эта величина различна, но всегда больше, чем у жидкостей (порядка сотни и тысячи эрг/см²). Поверхностное натяжение твердых тел может быть понижено. Это явление смачивания.



Жидкость смачивает поверхность, понижая поверхность натяжения твердого тела на границе с воздухом. Вода смачивает высокополярные минеральные вещества с ионной или полярной связью. Это гидрофильные - "любящие" воду поверхности.

Жидкость не растекается образуя тупой краевой угол. Гидрофобная поверхность - сажа, парафин, жиры и другие органические соединения. Гидрофобные неполярные поверхности смачиваются жидкими углеводородами, гидрофильные - водой. Смачивают поверхности и понижают поверхностное натяжение только жидкости, родственные по своей природе - химическому строению и полярности.

$\cos\Theta$ - косинус краевого угла смачивания - количественная характеристика смачивания твердой поверхности водой. Угол Θ измеряется всегда в водной фазе.

Гидрофильные поверхности $\Theta < 90^\circ \cos\Theta > 0$

Гидрофобные поверхности $\Theta > 90^\circ \cos\Theta < 0$

Для изменения природы поверхности нужно адсорбировать на ней ПАВ.

Al - Al₂O₃ [ПАВ] - гидрофильность, $\Theta \approx 40^\circ$.

Al - Al₂O₃ [жирная кислота] - гидрофобность, $\Theta > 90^\circ$.

Методика решения типовых задач

Задача: Определите значение величины адсорбции для раствора лимонной кислоты концентрацией 0,05 моль/л при $\Gamma_\infty = 0,96 \cdot 10^{-9}$ моль/см² и $b = 6,92$.

Решение. Уравнение Лангмюра для растворов имеет следующий вид:

$$\Gamma = \Gamma_\infty bc / (1 + bc)$$

где Γ - адсорбция, Γ_∞ - предельное значение адсорбции, c - молярная концентрация, b - постоянная.

Подставляем в данное уравнение известные величины:

$$\Gamma = 0,96 \cdot 10^{-9} \cdot 6,92 \cdot 0,05 / (1 + 6,92 \cdot 0,05) = 0,25 \cdot 10^{-9} \text{ моль/см}^2$$

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ ПО ХИМИИ

1. Учебным планом подготовки бакалавров по направлению 38.03.07 «Товароведение» предусмотрено выполнение контрольной работы по дисциплине «Прикладная химия». В связи с этим контрольную работу выполняют письменно в период, когда прослушана соответствующая часть курса лекций.

2. Работу (на обложке тонкой тетради указывают шифр: серию и номер зачетной книжки; факультет, курс, группу, наименование дисциплины; фамилию, имя, отчество; номера заданий) сдают в срок, предусмотренный учебным графиком, методисту кафедры.

3. Нумерацию заданий оставляют той, которая указана в данной разработке. Условия задач приводят обязательно.

4. С решением задач студент знакомится по данной разработке, а затем выполняет задание своего варианта.

5. Работа, выполненная не по своему варианту, возвращается студенту без проверки.

6. Работу оформляют аккуратно, для замечаний преподавателя оставляют широкие поля. Ответы на вопросы должны быть коротко, но четко обоснованными. Если по ходу решения приводят расчетную формулу, все входящие величины необходимо расшифровать. Расчеты сопровождают кратким пояснением.

7. В конце работы приводят список использованной литературы (автор, название, издательство, год издания), ставят подпись и дату ее выполнения.

8. Если работа возвращена, ее дорабатывают (с учетом замечаний) и присылают вновь.

9. По выполненной контрольной работе (после ее проверки) студент проходит собеседование с преподавателем, проводящим лабораторный практикум по прикладной химии.

10. При выборе номеров своих заданий используют таблицу 1. В ней, исходя из первых трех букв фамилии студента (из столбцов цифр 1, 2, 3), подбирают соответствующие буквам номера задач для выполнения контрольной работы. Затем из столбцов 4 и 5 той же таблицы по первым двум буквам полного имени - еще две задачи. Последние три задач берут из столбцов 6, 7 и 8, исходя из первых букв отчества. Букву “й” считать за “и”, букву “ё” - за “е”.

Пример:

Сидоров
2, 24, 35

Илья
54, 71

Петрович
90, 96, 108

Таблица 1 - Номера заданий контрольной работы, выполняемой заочно

Буквы алфавита	Первые три буквы фамилии			Первые две буквы имени		Первые три буквы отчества		
	1	2	3	4	5	6	7	8
А Р	1	16	31	46	61	76	91	106
Б С	2	17	32	47	62	77	92	107
В Т	3	18	33	48	63	78	93	108
Г У	4	19	34	49	64	79	94	109
Д Ф	5	20	35	50	65	80	95	110
Е Х	6	21	36	51	66	81	96	111
Ж Ц	7	22	37	52	67	82	97	112
З Ч	8	23	38	53	68	83	98	113
И Ш	9	24	39	54	69	84	99	114
К Щ	10	25	40	55	70	85	100	115
Л Ы	11	26	41	56	71	86	101	116
М Ь	12	27	42	57	72	87	102	117
Н Э	13	28	43	58	73	88	103	118
О Ю	14	29	44	59	74	89	104	119
П Я	15	30	45	60	75	90	105	120

ПЕРЕЧЕНЬ ЗАДАНИЙ К КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЕ ПО ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

Разделы 1-2. Теоретические основы органической химии. Углеводороды

1. Напишите схему реакции 2,2,4 -триметилпентана с 1 молем брома. Назовите полученное соединение.
2. Получите по реакции Вюрца: а) 2,3-диметилбутан; б) бутан; в) 3,4-диметилгексан.
3. Напишите изомеры гексана. Назовите их по международной номенклатуре.
4. Какие соединения называются изомерами? Напишите изомеры $C_5H_{11}Cl$, назовите их.
5. Какие продукты могут быть получены при действии металлического натрия на смесь, состоящую из 2-иодпропана и 2-иодбутана. Назовите полученные соединения по международной номенклатуре.
6. Написать структурные формулы изомеров гептана: а) не содержащих третичных атомов углерода; б) содержащих два третичных атома углерода; в) содержащих один вторичный атом углерода. Назовите их.
7. Какие углеводороды образуются при действии металлического натрия на следующие галогеналкилы: а) 2-бромпропан; б) 1-изобутан. Назвать полученные углеводороды.
8. Получить различными способами: а) изобутан; б) гексан.
9. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) 2,6-диметилгептан; б) 3,4- диметилгексан; в) 2,2,5,5-тетраметилгексан.
10. Напишите структурные формулы следующих соединений: 3,3-диметилгексана; 2-метил-4-изопропилгептана; 2,3-диметилпентана; 2,2,6-триметилгептана; 2-метилгексана. Укажите, какие из них являются изомерами. Напишите уравнение реакции 3,3-диметилгексана с одной молекулой хлора. Назовите полученные соединения по международной номенклатуре.
11. Из каких галогеналкилов можно получить 3,4-диметилгексан реакцией Вюрца? Какие углеводороды получают в качестве побочных продуктов реакции?
12. Напишите структурные формулы пяти изомерных углеводородов состава C_6H_{14} . Укажите, какие изомеры содержат третичные атомы углерода. Назовите изомеры по международной номенклатуре.
13. Получите реакцией Вюрца (действием металлического натрия на галогенпроизводные соответствующих углеводородов) 2,3-диметилбутан. Напишите четыре изомера этого соединения, назовите все углеводороды по международной номенклатуре.
14. Какие вещества образуются при нагревании с натронной известью следующих солей: а) $CH_3-CH_2-COONa$; б) $(CH_3)_2CH-CH_2-COONa$? Назовите полученные соединения по международной номенклатуре.
15. Напишите схему получения изопентана любым способом и схему

реакции его с одним молем хлора на свету.

16. Напишите схему взаимодействия 1,3-бутадиена: а) с одной молекулой брома; б) с хлористым водородом.

17. Получите этиленовый углеводород дегидратацией 2,2,3-триметилгексанола-3. На продукт реакции подействуйте бромистым водородом. Все соединения назовите по международной номенклатуре.

18. Напишите уравнения реакций бутадиена-1,3 со следующими веществами: а) бромом; б) водородом (в присутствии катализатора); в) бромистым водородом.

19. Напишите схему получения 1,3-бутадиена из этилового спирта (по методу Лебедева) и схему полимеризации 1,3-бутадиена.

20. Исходя из пропина, получите 2-хлорпропан, а также напишите реакцию гидратации пропина (реакция Кучерова). Назовите полученные вещества по международной номенклатуре.

21. Напишите уравнения реакций получения из соответствующего дигалогенпроизводного 3-метилпентена-2 и назовите соединения, которые образуются при действии на него: а) бромоводорода; б) озона; в) разбавленного раствора KMnO_4 (на холоде); г) концентрированного раствора KMnO_4 .

22. Получите этиленовый углеводород дегидратацией 3-метилпентанола-2. На продукт реакции подействуйте щелочным раствором перманганата калия. Напишите схемы реакций и назовите полученные соединения по международной номенклатуре.

23. Каково строение этиленовых углеводородов, если при действии на них бромоводорода получены: а) 2-бром-2,4-диметилпентан; б) 2-бром-3-метилбутан; в) 2-бром-2-метилбутан?

24. Дегидратацией каких спиртов можно получить; а) бутилен; б) 2,3-диметилбутен-2; в) изопентен-1.

25. Напишите схемы реакций получения пропена из пропина и из пропанола-1. Приведите реакции пропена с бромистым водородом.

26. Напишите схемы реакции гидратации для этина и бутина-1 (реакция Кучерова). Назовите полученные соединения по международной номенклатуре.

27. Напишите схемы реакций получения бутена-1 из бутина-1 и из бутанола-1. Приведите реакции бутена-1 с: а) бромистым водородом; б) водой. Полученные соединения назовите по международной номенклатуре.

28. Напишите схемы реакций: а) 3,3-диэтилпентена-1 с 1 молем хлора; б) бутина-2 с водой (в присутствии сернистой ртути); в) 2,2,3-триметилгексана-3 с одним молем бромистого водорода. Назовите полученные соединения по международной номенклатуре.

29. Как можно получить пентен-2 из пентена-1? Напишите соответствующие уравнения реакций.

30. Какие углеводороды получают при нагревании со спиртовым раствором щелочи следующих соединений: а) 2-бром-2-метилбутана; б) изопропана; в) 1,4-дибромпентана? Напишите уравнения реакций и

назовите полученные соединения.

Раздел 3. Кислородсодержащие органические соединения

31. Напишите получение изопропилового спирта из соответствующего непредельного углеводорода в одну стадию и в две стадии (через галогенпроизводное).

32. Гидратацией соответствующего непредельного соединения получите спирт 2-метил-пентанол-2. Напишите реакцию окисления этого спирта и назовите полученные соединения.

33. Напишите формулы следующих спиртов: а) бутанола-1; б) 3,3-диметилпентанола-2; в) 2-метилбутанола-2. Напишите схемы реакций окисления бутанола-1 и 2-метилбутанола-2. Назовите полученные вещества по международной номенклатуре.

34. Какие соединения получаются при каталитическом дегидрировании спиртов: первичного бутилового и вторичного амилового? Какими химическими свойствами характеризуются полученные соединения? Напишите соответствующие уравнения реакций и назовите полученные соединения.

35. Дегидрированием каких спиртов можно получить 2-метилпропаналь, 3-метилбутаналь? Напишите уравнения реакций.

36. Напишите уравнения реакций: а) бутанала с раствором Фелинга ($\text{Cu}(\text{OH})_2$); б) метилизопропилкетона с бисульфитом натрия; в) пентанона с пятихлористым фосфором. Назовите полученные соединения.

37. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) изомаляного альдегида; б) метилизопропилкетона; в) 3-метилпентанала; г) 2,2-диметилгексанола-3; д) пентадиона-2,4. Напишите схемы реакций окисления изомаляного альдегида и метилизопропилкетона. Назовите полученные вещества.

38. Напишите структурные формулы состава $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$, содержащих главные цепи из пяти атомов углерода и назовите их. С одним из изомеров напишите реакции: а) окисления и б) восстановления. Назовите полученные соединения.

39. На бутин-1 подействовать водой в присутствии солей ртути (реакция Кучерова). Полученное соединение ввести в реакцию с: а) бисульфитом натрия; б) гидроксиламином; в) хлором (1 молекула). Напишите уравнения реакций и назовите полученные соединения.

40. Из бутин-1 реакцией Кучерова получите бутанон и напишите для него уравнение реакции: окисления, восстановления и взаимодействия с синильной кислотой. Назовите полученные соединения.

41. Напишите структурную формулу триглицерида линолевой кислоты. Обработайте глицерид: а) иодом (3-моля); б) водным раствором щелочи (при нагревании); в) водородом в присутствии никеля. Напишите уравнения реакций.

42. Исходя из первичного бутилового спирта, получите масляную кислоту и напишите уравнения реакции взаимодействия ее с: а)

аммиаком при нагревании; б) содой; в) метиловым спиртом в присутствии концентрированной серной кислоты, Назовите полученные соединения.

43. Получите смешанный триглицерид из олеиновой, линолевой и линоленовой кислот. Проведите гидрогенизацию его. Сравните свойства исходного триглицерида и продукта реакции. Назовите оба соединения.

44. Напишите уравнение омыления и гидрогенизации олеодистеарата глицерина.

45. Из 1-хлорпропана получите пропионовую кислоту и напишите с нею уравнения реакций с: а) PCl_5 ; б) этиловым спиртом; в) гидратом окиси кальция.

Раздел 4-5. Углеводы. Азотсодержащие органические соединения. Аминокислоты. Белки

46. Напишите структурные формулы D-глюкозы и D-фруктозы в полуацетальной форме и реакции их с уксусным ангидридом. Назовите полученные соединения.

47. Напишите схему гидролиза крахмала. Какую качественную реакцию на крахмал Вы знаете? Какая особенность в строении отличает крахмал от целлюлозы (клетчатки)? Поясните структурными формулами.

48. Напишите оксикарбонильную и полуацетальную формы D-глюкозы. Отметьте асимметрические атомы углерода. Напишите реакции окисления D-глюкозы жидкостью Фелинга.

49. Как химическим путем можно отличить сахарозу от лактозы? Напишите схему реакции и назовите полученное соединение (пользуйтесь формулами Хеуорса).

50. Напишите схему кислотного гидролиза крахмала. Из продуктов гидролиза получите мальтобионовую и глюконовую кислоты.

51. Какова реакция (рН) водных растворов: а) аланина; б) аспарагиновой кислоты; в) лизина. Напишите схемы диссоциации этих кислот.

52. Напишите схемы двух реакций отличия первичного амина от вторичного на примере этиламина и метилэтиламина.

53. Какие соединения называются белками? Как протекает гидролиз белков? Приведите в общем виде схему гидролиза белка.

54. Какие соединения называются пептидами? Какая цветная реакция доказывает наличие в белках пептидной связи? Напишите схему гидролиза трипептида серил-аланил-цистеина.

55. Что такое белковые вещества? Что такое первичная и вторичная структура белковой молекулы? Напишите схему гидролиза трипептида аспарагил-глицил-аланина.

56. Что такое третичная и четвертичная структура белковой молекулы? Какие цветные реакции на белки Вам известны?

57. Напишите реакцию получения трипептида из триптофана и двух молекул глицина. Назовите полученный пептид.

58. Что является главным источником получения аминокислот? Напишите схему получения трипептида аланил-цистеил-лизина.

59. Напишите уравнения реакций, доказывающих амфотерный характер аминокислот.

60. Что такое первичная и вторичная структура белковой молекулы? Какие цветные реакции на белки Вам известны?

Раздел 6. Основные законы термодинамики. Термохимия

61. Какова связь между внутренней энергией и энтальпией системы? Дайте определение внутренней энергии и энтальпии. Определите теплоту образования бензола из элементов, если теплота сгорания его равна -3184 кДж/моль.

62. Объясните, в каких случаях при протекании химической реакции изменение энтальпии по абсолютной величине равно тепловому эффекту химической реакции. Определите тепловой эффект реакции сгорания метана.

63. Что называется термодинамической системой? Дайте определение понятий: изолированная, открытая, закрытая система. Определите теплоту образования ацетона из элементов, если теплота сгорания его равна -1788 кДж/моль.

64. Напишите математическое выражение объединенного (первого и второго) закона термодинамики. Определите тепловой эффект реакции сгорания ацетилена.

65. Дайте определение характеристической функции. Перечислите все известные вам характеристические функции. Определите теплоту образования уксусной кислоты из элементов, если теплота ее сгорания равна $-877,4$ кДж/моль.

66. Что называется внутренней энергией системы? Можно ли определить абсолютную величину внутренней энергии? Определите тепловой эффект реакции сгорания этана.

67. Что такое необратимый термодинамический процесс? Приведите примеры таких процессов. Определите теплоту образования ксилола из элементов, если теплота его сгорания равна -1370 кДж/моль.

68. Дайте определение энтропии. Как по изменению энтропии в изолированной системе определить состояние равновесия? Определите теплоту сгорания ацетона.

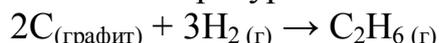
69. Дайте формулировку закона Гесса. Почему тепловой эффект реакции не зависит от пути протекания ее? Приведите примеры. Определите теплоту образования пропилена из элементов, если теплота сгорания его равна -2062 кДж/моль.

70. Дайте формулировку первого закона термодинамики и его математическое выражение. Определите тепловой эффект реакции сгорания циклогексана (ж).

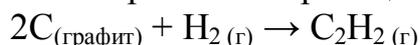
71. Что такое физико-химическая система? Приведите примеры. Что такое гомогенная и гетерогенная системы? Примеры. Определите тепловой эффект реакции окисления аммиака до оксида азота (II) и воды.

72. Что такое обратимый термодинамический процесс? Примеры. Определите тепловой эффект сгорания ацетилен.

73. Определите, может ли следующая реакция протекать самопроизвольно при постоянной температуре:

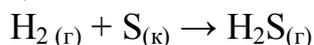


74. Определите возможность протекания реакции



Посчитав ΔS^0_{298} этого процесса.

75. Определите ΔS^0_{298} процесса:



Раздел 7. Химическая кинетика и катализ

76. Разложение N_2O протекает по уравнению $2N_2O = 2N_2 + O_2$.

Константа скорости данной реакции 5×10^{-4} л мин⁻¹ моль⁻¹. Начальная концентрация N_2O 6,0 моль/л. Определите скорость реакции в начальный момент.

77. Реакция идет по уравнению $4HCl + O_2 \leftrightarrow 2H_2O + 2Cl_2$.

Как изменится скорость реакции, если давление в системе увеличить в 3 раза?

78. Определите температурный коэффициент скорости реакции, если при понижении температуры на 45 град. Реакция замедлилась в 30 раз.

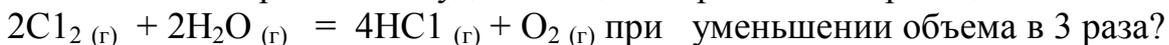
79. На сколько градусов нужно повысить температуру, чтобы скорость реакции возросла в 50 раз? Температурный коэффициент равен 2,3.

80. Реакция протекает по уравнению $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$. Как изменится скорость реакции, если концентрацию N_2 увеличить в 3 раза, а H_2 - в 5 раз?

81. Равновесие в системе $2Cl_{2\text{(г)}} + 2H_2O_{\text{(г)}} = 4HCl_{\text{(г)}} + O_{2\text{(г)}}$ установилось при следующих концентрациях (моль/л):

$CCl_2 = 0,8$; $CH_2O = 2,2$; $CHCl = 1,1$; $CO_2 = 1,6$. Вычислите константу равновесия и исходные концентрации Cl_2 и H_2O .

82. В каком направлении будет смещаться равновесие реакции



83. Изменится ли значение константы скорости реакции:

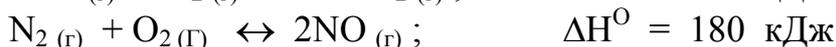
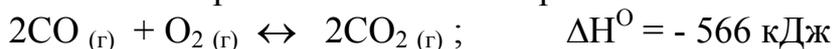
а) при замене одного катализатора другим; б) при изменении концентраций реагирующих веществ?

84. Зависит ли тепловой эффект реакции от ее энергии активации? Ответ обосновать.

85. Для какой реакции - прямой или обратной - энергия активации больше, если прямая реакция идет с выделением теплоты?

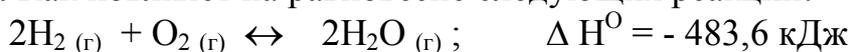
86. Система $C_{(\text{графит})} + CO_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2CO_{(\text{г})}$; $\Delta H^{\circ} = 172,5$ кДж находится в состоянии равновесия. Указать: а) как изменится содержание CO в равновесной смеси с повышением температуры при неизменном давлении? с ростом общего давления при неизменной температуре? б) изменится ли константа равновесия при повышении давления и неизменной температуре? при увеличении температуры? при введении в систему катализатора?

87. В каком направлении сместятся равновесия:



а) при понижении температуры? б) при повышении давления?

88. Как повлияет на равновесие следующих реакций:



а) повышение давления; б) повышение температуры?

89. Указать, какими изменениями концентраций реагирующих веществ можно сместить вправо равновесие реакции



90. В каком направлении сместится равновесие реакции



Разделы 8-9. Теоретические основы коллоидной химии. Дисперсные системы

91. Что такое дисперсные системы? Охарактеризуйте пены как один из типов дисперсных систем. Что такое пенообразователь и какова его роль? Привести примеры пенообразователей. Методы получения пен и методы пенопоглощения.

92. Какое состояние называют изоэлектрическим? Изобразить строение мицеллы, структуру двойного электрического слоя и падение потенциала в нем для изоэлектрического состояния. Как экспериментально определить, что коллоидная система находится в изоэлектрическом состоянии?

93. В чем состоит метод получения зелей путем пептизации? Приведите пример. Какое вещество может быть 3-им компонентом (стабилизатором) в этом примере. Что такое коллоидная мицелла? Записать и зарисовать схему мицеллы. Почему со временем пептизируемость осадков уменьшается?

94. Что такое третий компонент (стабилизатор) коллоидных растворов, какова его роль? Почему при сливании разбавленных водных растворов Na_2SO_4 и $BaCl_2$ в эквивалентных количествах образуется осадок $BaSO_4$, а при небольшом избытке Na_2SO_4 - коллоидный раствор $BaSO_4$. Написать структуру коллоидной мицеллы $BaSO_4$.

95. При сливании растворов нитратов серебра (I) и таллия (I) ($TlNO_3$) и йодида калия образуются соли серебра и таллия. Записать формулы мицелл при избытках солей и при избытке йодида калия. Указать заряды гранул и направление движения золь при электрофорезе.

96. Привести правило коагуляции Шульце-Гарди и объяснить коагулирующую способность электролитов $AlCl_3$, $CuCl_2$ и $NaCl$ по отношению к системе $(TiO)SO_4$ и K_2SO_4 , если соль титана взята в большом избытке. При решении учесть образование ядер $TiO(OH)_2$ за счет гидролиза титанил-иона TiO^{2+} .

97. Напишите, как построена мицелла AgI , полученная по реакции $AgNO_3 + KI \rightarrow AgI + KNO_3$ в условиях избытка KI .

98. Напишите, как построена мицелла $BaSO_4$, полученная по реакции $Ba(OH)_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 + H_2O$ при избытке серной кислоты.

99. Что такое суспензия? Приведите примеры суспензий продовольственных и промышленных товаров.

100. Что такое эмульсия? Как определяют тип эмульсии? Приведите примеры эмульсий непродовольственных и продовольственных товаров.

101. Какие коллоидные системы называют аэрозолями? Приведите схему электрофилтра для защиты окружающей Среды от промышленных выбросов пыли и дыма. Какие свойства коллоидных систем при этом используются?

102. Дайте определение дисперсной системы и объясните связь между свойствами и размером частиц дисперсной фазы.

103. Что такое эмульсия? Типы эмульсий, способы получения и стабилизации. Обращение эмульсий. Примеры.

104. Что представляют собой полуколлоиды (ассоциированные коллоиды), от каких факторов зависит равновесие в их растворах между ионами и мицеллами? Изобразить структуру коллоидной мицеллы.

105. Чем объясняется способность полуколлоидов хорошо стабилизировать системы с полярной и неполярной дисперсными фазами?

Раздел 10. Поверхностные и сорбционные процессы

106. Что такое адсорбция? Приведите виды сорбции (адсорбция, абсорбция, хемосорбция, ионная адсорбция) и формулы изотермы адсорбции.

107. Приведите формулу адсорбции Лангмюра, Фрейндлиха и изотерму адсорбции. Определите значение величины адсорбции для раствора лимонной кислоты концентрации $0,056$ моль/л при $\Gamma_\infty = 0,96 \cdot 10^{-9}$ моль/см² и $b = 6,92$.

108. Используя уравнение Лангмюра, вычислить адсорбцию пропионовой кислоты на поверхности раздела “водный раствор - воздух” при температуре $293^{\circ}K$ для следующих значений концентраций: $0,01$ и $0,05$ моль/л; $\Gamma_\infty = 5,25 \cdot 10^{-10}$ моль/см²; $b=7,16$. Дать ответ в системе “СИ”.

109. Как зависит молекулярная адсорбция из растворов от полярностей адсорбента и среды? Приведите примеры.

110. Из набора адсорбентов (активированный уголь, силикагель, каолин) подобрать наилучший адсорбент для извлечения анилина из водного раствора. Ответ поясните.

111. Константы уравнения Лангмюра равны: $\Gamma_{\infty}=9 \cdot 10^{-6}$ моль/м², $b=7$ л/моль. Вычислите величины адсорбции при $c=0; 0,1; 0,4; 1,6; 3,2$ моль/л и постройте график изотермы адсорбции.

112. Из какой среды будет лучше всего извлекаться ацетон каолином: из воды, этилового спирта или бензола? Ответ поясните.

113. Чем определяется поверхностная активность молекул ПАВ? Приведите примеры поверхностно-активных и поверхностно-инактивных веществ. Что такое хемосорбция?

114. Чем определяется поверхностная активность молекул карбоновых кислот и как она зависит от их строения?

115. В водной среде растворены: ацетон, анилин и уксусная кислота. Какое из этих веществ будет лучше всего извлекаться активированным углем? Ответ поясните.

116. Дайте определение понятий: сорбция, абсорбция, адсорбция, десорбция. Приведите примеры. В чём состоит сущность графического метода определения констант в уравнении Лангмюра?

117. Используя уравнение Лангмюра, вычислите адсорбцию пропионовой кислоты на поверхности раздела «водный раствор – воздух» при температуре 293⁰К для следующих значений концентраций: 0,25 и 0,03 моль/л; $\Gamma_{\infty} = 5,25 \cdot 10^{-10}$ моль/см²; $b=7,16$. Дать ответ в системе “СИ”.

118. Какие вещества являются поверхностно-активными? Как построены их молекулы. Ответ проиллюстрируйте примерами.

119. Как найти размеры поверхностно-активного вещества, если известна Γ_{∞} ? Определите размеры молекулы пропионовой кислоты, зная, что для этого вещества $\Gamma_{\infty} = 5,25 \cdot 10^{-10}$ моль/см².

120. Из какого растворителя лучше адсорбируется поверхностно-активное вещество на угле: из воды или из бензола? Ответ поясните.

ПЕРЕЧЕНЬ ВОПРОСОВ ДЛЯ КОНТРОЛЯ УСВОЕНИЯ КУРСА

Перечень вопросов для экзамена по дисциплине «Прикладная химия»

Теоретические основы органической химии.

1. Какая из кислот является более сильной: уксусная; хлоруксусная; трихлоруксусная?
2. Какое из оснований является более сильным: метиламин, диметиламин, анилин?
3. Сравните кислотные свойства пара-метифенола, фенола, паранитрофенола.
4. Какое из приведенных веществ является кислотой Льюиса: этиламин, хлорид алюминия, этанол?
5. Сравните кислотные свойства воды, этанола, фенола.

Углеводороды.

Задание 1. Какой из приведенных углеводородов легче подвергается монобромированию по механизму радикального замещения S_R . Напишите уравнения соответствующих реакций. К образованию, каких веществ приведет «обрыв цепи»?

1. метан; 3-метилпентан; пентан.
2. этан; 2-метилпропан; гептан.
3. 2-метилпентан; этан; 2,2-диметилгексан.
4. 2,2-диметилбутан; метан; этилциклопентан.
5. 3-метилгексан; 3,3-диметилгексан; метан.
6. циклопентан; метилциклопентан; пентан.

Задание 2. Для алкенов характерны реакции электрофильного присоединения (A_E). Реакция присоединения хлороводорода будет идти по правилу Марковникова для одного из указанных ниже веществ. Напишите эту реакцию для соответствующего алкена и приведите механизм.

1. 2-метилбутен-2; этен; бутен-2.
2. пропен-2-аль; бутан; бутен-1.
3. гексен-3; пентен-1; 3,3,3-трифторпропен-1.
4. 3-метилпентен-2; пентен-2; акриловая кислота (пропен-2-овая кислота.).
5. пропен-1; 2,4-диметилпентан; бутен-2..
6. 1-этилциклогексан; гексен-2; гексен-1.

Кислородсодержащие соединения.

Задание 1. Какой из приведенных спиртов окисляется раствором бихромата калия в кислой среде с образованием альдегида?

1. а) бензиловый спирт; б) 2-метилбутанол-2; в) пропанол-2.
2. а) пентанол-1; б) пентанол –3; в) пентанол-2.

3. а) бутанол-2; б) бутанол-1; в) 2-метилбутанол-2.
4. а) метанол; б) бутандиол-2,3; в) гексанол-3 .
5. а) этиловый спирт; б) трет-бутиловый спирт; в) пропанол-2.
6. а) гексанол –2; б) пентандиол-2,3 ; в) пентандиол-1,5.

Задание 2. Образование простого эфира возможно при взаимодействии двух из предлагаемых веществ:

1. а) этанол; б) пропанол-1; в) пропаналь.
2. а) пентанон-2; б) метанол; в) бутанол-2.
3. а) пропанол-1; б) пропанол-2; в) пропаналь.
4. а) этилата натрия; б) хлорэтана; в) этаналь.
5. а) 1-бромбутана; б) пропилата натрия; в) пропанон.
6. а) бутанол-2; б) бутановая кислота; в) этанол.

Задание 3. Какие из приведенных соединений являются гомологами:

1. а) пропаналь ; б) пропанол-1; в) гексаналь.
2. а) бутанон-2; б) бутанол-2; в) гексанон-2.
3. а) уксусный альдегид; б) пентаналь; в) гептанол-3.
4. а) 2-метилпропаналь; б) 2- метилпентанол-3; в) пентаналь.
5. а) 3-метилпентанол-1; б) пропанон; в) гексанон-2.
6. а) этаналь; б) гексанол-1; в) пропаналь.

Задание 4. Укажите изомеры в ряду перечисленных альдегидов и кетонов:

1. а) 2-метилпропаналь; б) пентаналь; в) бутаналь.
2. а) 3-метилгексанон-2; б) 2-метилгептанон-3; в) 2-метилгексанон-3 .
3. а) пентанон-2; б) 2-метилпентанон-3; в) пентанон-3.
4. а) пара-этилбензальдегид; б) 2,4- диметилбензальдегид; в) орто-метилбензальдегид.
5. а) 3-метилбутанон-2; б) бутанон-2; в) пентанон-3.
6. а) 2,3-диметилпентаналь; б) 3-этилпентаналь; в) 4-метилпентаналь.

Задание 5. Качественные реакции

1. Какая реакция позволяет отличить бутаналь от бутанона-2 : а) с метанолом; б) реакция поликонденсации; в) с гидроксидом меди (II)?
2. Реакция образования полуацетала характерна для: а) пропанола; б) пропанала; в) пропановой кислоты?
3. Какая реакция является качественной на альдегиды: а) гидрирование; б) «серебряного зеркала»; в) с этанолом?
4. Какие реакции являются общими для альдегидов и кетонов: а) с гидроксидом меди(II); б) с цианидом калия; в) реакция этерификации?
5. Идентификация кетонов возможна с помощью реакции: а) с гидроксидом меди(II); б) с гидроксилмином в) со спиртом?

6. Альдольная конденсация возможна для: а) 2- метилпропаналя; б) этанала; в) пентанона?

Задание 6. Какая из приведенных кислот является более сильной?

1. а) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ бутановая; б) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{Cl})\text{COOH}$ 2-хлорбутановая.;
2. а) $\text{CH}(\text{Cl})_2 - \text{COOH}$ дихлоруксусная, б) $\text{CH}_2(\text{Cl})\text{COOH}$ хлоруксусная;
3. а) $\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COOH}$ пара-метилбензойная, б) $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COOH}$ бензойная;
4. а) HCOOH муравьиная, б) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ пропановая;
5. а) $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COOH}$ бензойная, б) $\text{O}_2\text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COOH}$ пара-нитробензойная;
6. а) $\text{C}_3\text{H}_7 - \text{COOH}$ бутановая, б) HCOOH муравьиная;

Задание 7. Укажите, какие вещества необходимы для получения следующих сложных эфиров по реакции этерификации:

1. метилпропионат: а) пропанол; б) метанол; в) пропановая кислота;
2. этилацетат: а) этановая кислота; б) метановая кислота; в) этанол;
3. пропилпропионат: а) пропанол; б) бутановая кислота; в) пропионовая кислота;
4. бутилбензоат: а) бутановая кислота; б) бутанол; в) бензойная кислота;
5. метилформиат: а) метановая кислота; б) этановая кислота; в) метанол;
6. пентилацетат: а) пентановая кислота; б) этановая кислота; в) пентанол;

Углеводы.

Задание 1. Напишите структурные формулы Хеуорса и аномеры для следующих моносахаридов и их производных:

1. D – ксилоза ; L- галактоза;
2. L –рибоза; D -глюкоза;
3. D – арабиноза; L - гулоза;
4. L – фруктоза; D - рибоза;
5. D –манноза; L - дезоксирибоза;
6. D – фруктоза, L - аллоза;

Задание 2. Какой из приведенных моносахаридов является аномером по отношению к α , D-глюкофуранозе : α , L-глюкофураноза,; β , D-глюкофураноза ; β , D-глюкопираноза? Обоснуйте свой выбор.

Задание 3. Какой из моносахаридов является энантиомером по отношению к L-галактозе: L-глюкоза; D-глюкоза; D -галактоза? Напишите формулы сахаров и объясните.

Задание 4. Какой из сахаров является аномером для β , D-фруктофуранозы: α , D-фруктопираноза; α , D-фруктофураноза? Напишите формулы этих сахаров.

Задание 5. Напишите структурную формулу Фишера для D-рибозы. Укажите ее энантиомер в ряду: D-глюкоза, L-дезоксирибоза, L-рибоза.

Задание 6. Напишите формулу Хеуорса для α , D-глюкопиранозы. Являются ли ее аномерами: β , D-глюкофураноза; β , D-глюкопираноза; β , D-галактопираноза?

Задание 7. Напишите формулу Фишера для L-фруктозы. Найдите ее энантиомер в ряду: α , L-фруктопираноза; β , L-фруктофураноза; D-фруктоза. Напишите формулы этих сахаров.

Азотсодержащие органические соединения. Аминокислоты. Белки.

Задание 1. Какой из приведенных аминов является более сильным основанием?

- а) пропиламин; б) метилпропиламин; в) фениламин (анилин).
- а) триметиламин; б) дифениламин; в) бутиламин.
- а) диметиламин; б) метиламин; в) трифениламин.
- а) анилин; б) метилэтиламин; в) этиламин.
- а) метилфениламин; б) фениламин; в) метиламин.
- а) пентиламин; б) диэтиламин; в) дифениламин.

Основные законы термодинамики

- Химическая термодинамика. Основные понятия (система, фаза). Термодинамические параметры и функции состояния.
- Первый закон термодинамики и его различные формулировки. Применение закона к изотермическому, изобарному, изохорному процессам.
- Второй закон термодинамики и его различные формулировки.
- Термохимия. Закон Гесса. Стандартные условия. Следствия из закона Гесса.
- Теплота образования и теплота сгорания химических веществ. Расчет теплового эффекта реакции.
- Энтропия и ее изменения в обратимых и необратимых процессах. Статистическая интерпретация энтропии.
- Энергия Гиббса (G) и свободная энергия Гельмгольца (F). Изменение изобарно-изотермического потенциала (ΔG) и изохорно-изотермического потенциала (ΔF) для обратимых и необратимых самопроизвольных процессов.
- Химическое равновесие и его основные условия. Константа химического равновесия. Уравнения изотермы химической реакции – уравнение Вант-Гоффа, его анализ. Зависимость константы химического равновесия от температуры. Принцип Ле-Шателье.

Химическая кинетика и катализ.

1. Химическая кинетика. Скорость реакции.
2. Молекулярность и порядок реакции. Период полураспада.
3. Зависимость константы скорости реакции от температуры.
4. Уравнение Аррениуса, его анализ. Изменение энергии системы в ходе реакции. Энергия активации.
5. Катализ. Общий механизм действия катализаторов.
6. Ферментативный катализ.

Теоретические основы коллоидной химии.

1. Коллоидные системы, их определение. Особенности коллоидного состояния вещества. Дисперсная фаза и дисперсионная среда. Степень дисперсности и удельная поверхность.
2. Классификация гетерогенных дисперсных систем по: агрегатному состоянию фазы и среды, размеру частиц, взаимодействию между фазой и жидкой дисперсионной средой. Взаимодействию между частицами.
3. Методы получения коллоидных систем. Строение мицеллы.
4. Оптические свойства коллоидных систем. Рассеяние света. Уравнение Рэлея, его анализ.
5. Абсорбция света (поглощение света). Уравнение Ламберта-Бугера-Бэра, его анализ. Оптическая плотность. Применение к коллоидным системам.
6. Молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем. Броуновское движение, его тепловая природа.
7. Диффузия, первый закон Фика, коэффициент диффузии. Уравнение Эйнштейна для коэффициента диффузии.

Электрокинетические свойства дисперсных систем. Строение коллоидов.

1. Двойной электрический слой (ДЭС) на границе фаз и строении мицеллы. Термодинамический, электрокинетический потенциалы в ДЭС, толщина ДЭС. Влияние различных электролитов (индифферентных и неиндифферентных) на параметры ДЭС.
2. Устойчивость и коагуляция коллоидных систем. Агрегативная и кинетическая (седиментационная) устойчивость коллоидных систем. Причины принципиальной агрегативной неустойчивости коллоидных систем (термодинамическое объяснение – избыток свободной поверхностной энергии). Необходимость стабилизатора.
3. Физическая теория устойчивости и коагуляция коллоидных систем – теория ДЛФО. Потенциальные кривые взаимодействия частиц. Энергетический барьер и его связь с устойчивостью системы.
4. Влияние электролитов на электростатическое отталкивание коллоидных частиц. Правила коагуляции электролитами.

5. Структурно-механические свойства гетерогенных дисперсных систем. Свободно-дисперсные и связно-дисперсные системы, их различия. Золь, гель, структурированные коллоидные системы. Влияние структурно-механических свойств гетерогенных дисперсных систем на качество продовольственных и непродовольственных товаров.
6. Грубодисперсные гетерогенные системы. Эмульсии, их классификация, стабилизация, получение.
7. Суспензии, пены и пасты, распространение в продовольственных и непродовольственных товарах.
8. Классификация гетерогенных дисперсных систем по: агрегатному состоянию фазы и среды, размеру частиц, взаимодействию между фазой и жидкой дисперсионной средой. Взаимодействию между частицами.

Поверхностные и сорбционные явления.

1. Поверхностные явления. Сорбция. Адсорбция и десорбция. Адсорбент, адсортив. Физическая и химическая адсорбция, их особенности.
2. Адсорбция на границе твердое тело-газ. Основные положения теории мономолекулярной адсорбции (теории Лэнгмюра). Уравнение изотермы адсорбции – уравнение Лэнгмюра и его анализ.
3. Адсорбция на границе жидкость-газ. Поверхностное натяжение жидкостей и методы его определения.
4. Изотермы поверхностного натяжения водных растворов различных веществ. Поверхностно-активные вещества (ПАВ), поверхностно-инактивные вещества и поверхностно-неактивные вещества.
5. Строение молекул ПАВ, их дифильность, гидрофильные и липофильные (гидрофобные) функциональные группы.
6. Поверхностная активность. Правило Траубе для ПАВ. Уравнение изотермы адсорбции Гиббса.
7. Коллоидные (мицеллярные) ПАВ, их свойства. Равновесие: молекулярный, ионный (истинный) раствор – коллоидная система (мицеллярный раствор). Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) и влияние различных факторов на величину ККМ. Типы коллоидных ПАВ (анионные, катионные, неионогенные, амфотерные).

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

Перечень основной литературы по курсу

1. Глинка Н.Л. Общая химия: учебник для вузов / Н.Л. Глинка. – М.: Интеграл-Пресс, 2002. – 728 с.
2. Иванов В.Г. Органическая химия: учебное пособие для вузов / В.Г. Иванов, В.А. Горленко, О.Н. Гева. – М.: Academia, 2006. – 621 с.

Перечень дополнительной литературы по курсу

1. Артеменко А.И. Практикум по органической химии: учеб. пособие для вузов / А.И. Артеменко, И.В. Тикунова, Е.К. Ануфриев. – М.: Высшая школа, 2001. – 187 с.
2. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии: учеб. пособие для вузов / Н.Л. Глинка. – М.: Интеграл-Пресс, 2003. – 240 с.
3. Гольбрайх З.Г. Сборник задач и упражнений по химии: учеб. пособие для студентов / З.Г. Гольдбрайх, Е.И. Маслов. – М.: АСТ - Апрель, 2004. – 383 с.
4. Грандберг И.И. Органическая химия: учебник для вузов / И.И. Грандберг. – М.: Дрофа, 2002. – 672 с.
5. Грандберг И.И. Практические работы и семинарские занятия по органической химии: учеб. пособие для вузов / И.И. Грандберг. – М.: Дрофа, 2001. – 349 с.
6. Иванов В.Г. Практикум по органической химии: учеб. пособие / В.Г. Иванов, О.Н. Гева, Ю.Г. Гаверова. – М.: Academia, 2002. – 288 с.
7. Лидин Р.А. Задачи по общей и неорганической химии: учеб. пособие для студентов вузов / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. – М.: ВЛАДОС, 2004. – 383 с.
8. Яновский С.А. задачи по органической химии: учеб. пособие для вузов / С.А. Яновский, Н.С. Данилова. – М.: Колос, 2000. – 328 с.

Перечень рекомендуемого программного обеспечения

1. Демонстрационная программа статистического анализа;
2. Программа обработки результатов анализа и нахождения уравнения регрессии;
3. Пакет Excel.

Перечень баз данных, информационно-справочных и поисковых систем

1. <http://home.ptd.net/~swenger/> Содержится 250 фрагментов информации по химии;
2. <http://www.chemistry.mcmaster.ca/faculty/bader/aim> Типы связей между атомами в молекулах. Дается представление о квантовой механике.
3. <http://antoine.fsu.umd.edu/chem/senese/101/links.html> Представлены базы данных, содержание лекций, лабораторных занятий, дискуссии по проблемам химии, новости науки. Рассказывается о научных методах в химии и использовании химии в повседневной жизни.
4. <http://www.physchem.chimfak.rsu.ru/Source/PCC/index.html>. Левченков С. И. Физическая и коллоидная химия: Конспект лекций.