

Учреждение образования Гомельский государственный университет
имени Франциска Скорины»

Факультет биологический
Кафедра химии

СОГЛАСОВАНО

Заведующий кафедрой
химии

_____ Н. И. Дроздова

_____ 2020

СОГЛАСОВАНО

Декан
биологического факультета

_____ В. С. Аверин

_____ 2020

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ПО УЧЕБНОМУ
ХИМИЧЕСКОМУ ЭКСПЕРИМЕНТУ С ОСНОВАМИ СИНТЕЗА

специальности I – 31 01 01 02 – «Биология»
(научно – педагогическая деятельность)

Составители:

доцент Макаренко Т. В.

Рассмотрено и утверждено
на заседании кафедры химии
биологического факультета

_____ 2020 г. протокол № _____

Рассмотрено и утверждено
на заседании научно-методического
совета университета

_____ 2020 г. протокол № _____

Гомель 2020

Содержание

Пояснительная записка	4
1 Теоретический раздел	6
1.1 Перечень теоретического материала	6
Лекция 1: Учебный химический эксперимент: компоненты, функции, типы и задачи. Организация школьного химического кабинета	7
Лекция 2: Методика и техника проведения химического эксперимента в школе	19
Лекция 3: Химический эксперимент в учебно-исследовательской работе учащихся средних школ	28
Лекция 4: Экологическое воспитание на уроках химии при проведении химических экспериментов направления «Зеленая химия»	37
Лекция 5: Основы планирования химического синтеза	44
Лекция 6: Физико-химические основы синтеза органических и неорганических соединений	55
Лекция 7: Лабораторные способы синтеза сложных неорганических веществ.	66
Лекция 8: Основы промышленного синтеза неорганических соединений	74
Лекция 9: Катализ в химическом синтезе	94
Лекция 10: Нефтехимический синтез	107
Лекция 11: Магнийорганический синтез	116
2 Практический раздел	125
2.1 Перечень лабораторных работ	
Лабораторная работа № 1. Кислород. Горение	126
Лабораторная работа № 2. Водород	134
Лабораторная работа № 3. Азот. Фосфор	140
Лабораторная работа № 4. Получение солей	151
Лабораторная работа № 5. Получение комплексных соединений	157
Лабораторная работа № 6. Синтез бромэтана	162
Лабораторная работа № 7. Синтез диазо- и азосоединений. Получение п-нитроанилинового красного	165
Лабораторная работа № 8. Синтез бутилацетата (уксуснобутилового эфира)	167
2.2 Задания к лабораторным работам	170
2.2.1 Задания к лабораторной работе № 1 «Кислород. Горение»	170
2.2.2 Задания к лабораторной работе № 2 «Водород»	171
2.2.3 Задания к лабораторной работе № 3 «Азот. Фосфор»	172

2.2.4 Задания к лабораторной работе № 4 «Получение солей» и лабораторной работе № 5 «Получение комплексных соединений»	174
2.2.5 Задания к лабораторной работе № 6 «Синтез бромэтана», лабораторной работе № 7 «Синтез диазо- и азосоединений. Получение п-нитроанилинового красного» и лабораторной работе № 8 «Синтез бутилацетата (уксуснобутилового эфира)	176
3 Контроль знаний	178
3.1 Перечень вопросов к зачету	178
3.3.2 Образец тестовых заданий по дисциплине	180
3.3 Критерии оценок по дисциплине	186
4 Вспомогательный раздел	190
4.1 Учебная программа дисциплины	190
4.2 Перечень рекомендуемой литературы	199

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Электронный учебно-методический комплекс (ЭУМК) по дисциплине «Учебный химический эксперимент с основами синтеза» представляет собой комплекс систематизированных учебных, методических и вспомогательных материалов, предназначенных для использования в образовательном процессе специальности I – 31 01 01 02 – «Биология» (научно – педагогическая деятельность).

Основная задача ЭУМК – обучение студентов приемам и методам в химическом синтезе и в процессе проведения химического эксперимента в соответствии с требованиями современного производства и учебно-исследовательской работы учащихся школ; овладение теоретическими основами постановки целей и задач химического эксперимента и синтеза; развитие умений постановки и проведения научно-исследовательского эксперимента в контексте курсовых и дипломных проектов, а также при руководстве учебно-исследовательской работы учащихся в средней школе; обучение целенаправленному выбору методов, методик и условий синтеза неорганических и органических веществ в современных условиях в свете концепции охраны окружающей среды.

Целью электронного учебно-методического комплекса является оказание помощи в овладении методологией организации и выполнения различных типов учебного химического эксперимента; в усвоении представлений о практическом применении знаний об основных закономерностях протекания реакций; формирование практических умений и навыков применения знаний, полученных при изучении общей, неорганической и органической химии; при изучении основных особенностей организации и выполнения различных типов синтеза химических веществ в лаборатории и на производстве; расширение и углубление знаний студентов об особенностях строения и реакционной способности важнейших органических и неорганических соединений, методах их синтеза, выделения и очистки; ознакомлении с физико-химическими методами анализа веществ, полученных в процессе лабораторного и промышленного синтеза, поведении их в объектах живой и неживой природы, применении их в практической деятельности специалистов биологического профиля.

ЭУМК способствует формированию представлений о функциях, компонентах и типах химического эксперимента; овладению теоретическими основами постановки целей и задач эксперимента; выработке умений проведения количественных расчетов, условий протекания и результативности синтеза, а также умений определять аналитические свойства и качества полученных веществ; формированию представлений об экспериментальной учебно-исследовательской работе учащихся школ; овладению методикой решения экспериментальных задач проблемного характера; формированию умений и навыков по качественному выполнению химического синтеза; знакомит с критериями подбора опытов для макро- и

микроэксперимента; формированию представлений о теоретических основах и технике экспериментального химического синтеза, о методах синтеза неорганических и органических соединений; учит составлению алгоритма синтеза химических веществ.

Организация изучения дисциплины «Учебный химический эксперимент с основами синтеза» на основе ЭУМК предполагает продуктивную образовательную деятельность, позволяющую сформировать социально-личностные и профессиональные компетенции будущих специалистов, обеспечить развитие познавательных способностей студентов.

ЭУМК направлен на оказание помощи студентам в ознакомлении с приемами применения изученных законов и понятий в практической деятельности; установлении количественного состава веществ, проведении численных расчетов с участием различных типов реакций; обращении с аналитическим оборудованием, химическими веществами, проведении анализа различных объектов.

ЭУМК включает в себя: титульный лист, пояснительную записку, теоретический раздел, который содержит тексты лекций по учебному химическому эксперименту и основам химического синтеза, включающие материал по разделам «Учебный химический эксперимент как специфический метод обучения», «Теоретические основы химического синтеза», «Основы неорганического синтеза», «Основы органического синтеза»; практический раздел, который содержит подробное описание лабораторных работ, помогающий студентам приобрести элементарные навыки постановки эксперимента, обращения с измерительными приборами, оценки погрешностей исследования; раздел контроля знаний студентов, включающий вопросы и задачи к зачету по дисциплине, позволяющие определить соответствие результатов учебной деятельности студентов требованиям образовательных стандартов высшего образования и вспомогательный раздел (учебная программа, перечень рекомендуемой литературы). Все разделы ЭУМК в полной мере соответствуют содержанию и объему образовательного стандарта.

Дисциплина «Учебный химический эксперимент с основами синтеза» изучается студентами специальности 1 31 01 01 02 – «Биология» дневной формы обучения: 4 курс 7 семестр; заочной формы обучения: 3-4 курс 5-6 семестры.

1 Теоретический раздел

1.1 Перечень теоретического материала

Раздел 1 Учебный химический эксперимент как специфический метод обучения

Тема 1.1 Учебный химический эксперимент: компоненты, функции, типы и задачи. Организация школьного химического кабинета.

Тема 1.2 Методика и техника проведения химического эксперимента в школе.

Тема 1.3 Химический эксперимент в учебно-исследовательской работе учащихся средних школ.

Тема 1.4 Экологическое воспитание на уроках химии при проведении химических экспериментов направления «Зеленая химия».

Раздел 2 Теоретические основы химического синтеза

Тема 2.1 Основы планирования химического синтеза.

Тема 2.2 Физико-химические основы синтеза органических и неорганических соединений.

Раздел 3 Основы неорганического синтеза

Тема 3.1 Лабораторные способы синтеза сложных неорганических веществ.

Тема 3.2 Основы промышленного синтеза неорганических соединений.

Тема 3.3 Катализ в химическом синтезе.

Раздел 4 Основы органического синтеза

Тема 4.1 Общие принципы и актуальные проблемы органического синтеза.

Тема 4.2 Нефтехимический синтез.

Тема 4.3 Магнийорганический синтез.

Лекция 1. Учебный химический эксперимент: компоненты, функции, типы и задачи. Организация школьного химического кабинета

- 1.1 Цели, задачи и компоненты химического эксперимента
- 1.2 Функции и типы химического эксперимента
- 1.3 Особенности и структура школьного химического кабинета

1.1 Цели, задачи и компоненты химического эксперимента

Понятие учебный химический эксперимент можно представить как специальным образом организованный фрагмент процесса обучения, направленный на познание объектов химии и развитие экспериментальной деятельности обучающихся.

Учебный химический эксперимент следует рассматривать, прежде всего, как дидактический инструмент для достижения главных целей обучения. С помощью химического эксперимента в школе можно учить детей наблюдать явления, формировать понятия, изучать новый учебный материал, закреплять и совершенствовать знания, формировать и совершенствовать практические умения и навыки, способствовать развитию интереса к предмету и т.д. Химический эксперимент придает особую специфику предмету химии. Он является важнейшим способом осуществления связи теории с практикой путем превращения знаний в убеждения.

Химический эксперимент в сочетании с техническими средствами обучения способствует более эффективному овладению знаниями, умениями и навыками. Систематическое использование на уроках химии эксперимента помогает развивать умения наблюдать явления и объяснять их сущность в свете изученных теорий и законов, формирует и совершенствует экспериментальные умения и навыки, прививает навыки планирования своей работы и осуществления самоконтроля, воспитывает аккуратность, умение работать с химической посудой и реактивами. Химический эксперимент способствует общему воспитанию и всестороннему развитию личности.

При всем этом нельзя забывать, что химический эксперимент, выполняя различные дидактические функции, может использоваться в различных формах и должен сочетаться с другими методами и средствами обучения. Он представляет собой систему, в которой используется принцип постепенного повышения самостоятельности учащихся: от демонстрации явлений через проведение лабораторных опытов под руководством преподавателя к самостоятельной работе при выполнении практических занятий и решении экспериментальных задач.

Как и в других естественнонаучных дисциплинах, учебный эксперимент в преподавании химии имеет целью способствовать решению основных учебно-воспитательных задач, таких как: усвоение основ химической науки, знакомство с ее методами исследования и овладение специальными умениями и навыками; формирование и развитие

способностей учащихся, их познавательной и мыслительной деятельности; политехническая подготовка и ориентация учащихся на химические профессии; формирование мировоззрения учащихся и естественнонаучной картины мира в их сознании; осуществление трудового, нравственного, экологического воспитания; всестороннее развитие личности и т.д.

По мнению многих методистов, химический эксперимент играет ведущую роль в успешном решении учебно-воспитательных задач при обучении химии во многих направлениях в качестве исходного источника познания явлений, как необходимое, и часто единственное, **средство** доказательства правильности или ошибочности сделанного предположения, а также подтверждения (иллюстрации) бесспорных положений, сообщаемых учителем или почерпнутых учащимися из учебника; как единственное **средство** для формирования и совершенствования практических навыков в обращении с оборудованием, веществами, в получении и распознавании веществ; как важное **средство** для развития, совершенствования и закрепления теоретических знаний; как **способ** проверки знаний и умений учащихся; как средство формирования интереса учащихся к изучению химии, развития у них наблюдательности, любознательности, инициативы, стремления к самостоятельному поиску и совершенствованию знаний и применению их в практике.

Учебный химический эксперимент может с успехом применяться на всех ступенях учебного процесса. Прежде всего, эксперимент обеспечивает наглядное ознакомление учащихся с изучаемыми веществами. С этой целью демонстрируются образцы веществ, коллекции в виде раздаточного материала, ставятся опыты, характеризующие физические свойства веществ. После этого учащиеся начинают знакомиться с их химическими свойствами.

При объяснении нового материала эксперимент помогает иллюстрировать изучаемую тему не только соответствующими химическими явлениями, но и конкретным практическим применением, в результате учащиеся более осознанно воспринимают теоретические основы химии.

Использование эксперимента при закреплении новой темы позволяет учителю выявить, как усвоен новый материал, и наметить методику и план дальнейшего изучения данного вопроса.

Применение домашнего эксперимента способствует привлечению учащихся к самостоятельной работе с использованием не только учебников, но и дополнительной, справочной литературы.

С целью текущего, а также итогового контроля и учета практических знаний одним из средств также является химический эксперимент в виде практических занятий учащихся и решения экспериментальных задач. С помощью эксперимента можно оценить многие качества учащихся, начиная от уровня знания теории до практических умений учеников.

Большие возможности в обучении и воспитании школьников заложены в применении учебного эксперимента на факультативах, в рамках профильного обучения и во внеклассных занятиях. Здесь ученикам предлагаются более

усложненные эксперименты, в том числе с более выраженной политехнической направленностью.

В учебном химическом эксперименте наиболее общими являются следующие компоненты:

- 1) изучение химических объектов (веществ и химических реакций), рассчитанное на одновременное восприятие всеми обучаемыми;
- 2) постановка целей и задач эксперимента;
- 3) экспериментальная деятельность самих обучаемых;
- 4) освоение техники химического эксперимента.

1.2 Функции и типы химического эксперимента

Химический эксперимент выполняет **важнейшие функции**: образование, воспитание (нравственное, духовное, трудовое, эстетическое, экономическое и др.) и развитие (в том числе памяти, мышления, эмоций, воли, мотивов и др.).

Химический эксперимент выполняет и некоторые **частные функции** – информативную, эвристическую, критериальную, корректирующую, исследовательскую, обобщающую и мировоззренческую.

1. **Информативная функция** проявляется в тех случаях, когда химический эксперимент служит первоначальным источником познания предметов и явлений. С помощью эксперимента обучаемые узнают о свойствах и превращениях веществ. В этих случаях явления рассматриваются такими, какие они есть в реальной обстановке. Будучи включенным в активную познавательную деятельность, обучаемый в состоянии проникнуть в суть химического явления, освоить его на эмпирическом уровне и использовать усвоенный материал в качестве способа дальнейшего познания.

2. **Эвристическая функция** обеспечивает не только установление фактов, но и служит активным средством формирования многих эмпирических понятий, выводов, зависимостей и закономерностей в химии.

Простейший пример, когда на основе опыта устанавливается факт: ученик, добавляя к раствору индикатора (фенолфталеина) несколько капель раствора гидроксида натрия, убеждается в том, что данный индикатор под действием щелочи изменяет свою окраску.

Чаще всего установить факт намного сложнее. Например, опустив кусочек цинка в раствор соляной кислоты, ученик выясняет: во-первых, что цинк реагирует с раствором соляной кислоты; во-вторых, что в результате этой реакции выделяется газ; в-третьих, что в результате этой реакции образовалось новое вещество – хлорид цинка.

В учебной деятельности химический эксперимент не только позволяет устанавливать факты, но и служит активным средством формирования многих химических понятий. Например, первоначальное формирование понятия «катализатор» базируется на простом химическом опыте разложения пероксида водорода в присутствии оксида марганца (IV). На основании наблюдений учащиеся приходят к выводу, что оксид марганца (IV) в ходе реакции не расходуется. Затем они самостоятельно формулируют

определение понятия «катализатор» – вещество, которое изменяет скорость химической реакции, но не расходуется при ее осуществлении.

Химический эксперимент также позволяет выводить зависимости и закономерности. Например, при изучении скорости химической реакции необходимо так организовать учебный процесс, чтобы учащиеся сами установили зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ. С этой целью им можно предложить провести взаимодействие раствора йодида калия с раствором пероксида водорода в присутствии крахмала. В три пробирки, содержащие раствор йодида калия с крахмалом, наливают раствор пероксида водорода: в первую пробирку с исходной концентрацией (3%), во вторую – разбавленный в два раза и в третью – разбавленный в четыре раза. С помощью секундомера фиксируют, что во второй пробирке реакция протекает в два раза медленнее, чем в первой, а в третьей – в четыре раза. На основании сделанного опыта учащиеся приходят к выводу, что скорость реакции прямо пропорциональна концентрации реагирующих веществ. Полученный из эксперимента вывод можно оформить графически в координатах «время – концентрация». Такой путь: от эксперимента к графику, а от него к уравнению – пример высшего проявления эвристического вывода. Он возможен при высоком уровне самостоятельности и творческой активности учащихся.

Все вышеприведенные примеры показывают, что эксперимент можно использовать для организации прямых эвристических выводов.

3. Критериальная функция проявляется в том случае, когда результаты опытов подтверждают предположения (гипотезы) обучаемых, т.е. служат той «практикой, что является критерием истины». Это необходимое средство практического доказательства правильности или ошибочности предположительных суждений, выводов, а также подтверждения ряда известных положений.

Химический эксперимент является средством сопоставления суждений с субъективным отражением внешнего мира, полученным посредством чувств. Поэтому он может восприниматься как средство проверки человеческих знаний о внешнем мире. В процессе обучения химии желательно каждое теоретическое суждение проверять на «истинность» с помощью эксперимента. Например, когда ученики узнали, что вода состоит из водорода и кислорода, то им следует разъяснить, что это единственные составные части воды. В этом случае целесообразно поставить опыт по получению воды из кислорода и водорода: результаты опыта явятся доказательством того, что вода состоит только из этих элементов. Однако учащиеся должны понимать, что эксперимент не является абсолютным средством проверки истины. Приведенный опыт доказывает качественный состав воды, но он еще не говорит о ее количественном составе. Для того чтобы сделать определенные суждения о формуле воды, должны быть проведены новые эксперименты.

Часто эксперимент рассматривается как средство опровержения или подтверждения выдвинутой гипотезы. Например, при изучении бензола,

обсуждая его молекулярную формулу, учащиеся относят бензол к непредельным углеводородам. Учитель предлагает проверить на опыте, взаимодействует ли бензол с бромной водой. Опыт не подтверждает выдвинутого предположения: бензол не вызывает характерного для непредельных углеводородов обесцвечивания бромной воды. Из неудачи в эксперименте ученики делают вывод, что при теоретических обсуждениях необходимо делать ориентировку на практику.

4. Корректирующая функция позволяет преодолевать трудности в освоении теоретических знаний: уточнять имеющиеся знания в процессе приобретения экспериментальных умений и навыков, исправлять ошибки обучаемых, осуществлять контроль за приобретенными знаниями.

Изучение количественных отношений в химии без химического эксперимента вызывает трудности в освоении таких понятий, как «моль», «молярная масса», «молярный объем», «относительная плотность газов», а также в понимании количественных закономерностей, составляющих сущность стехиометрических законов. Эти трудности в перспективе могут быть преодолены путем разработки специальных количественных экспериментов и количественных экспериментальных задач.

Ученические опыты можно использовать для формирования правильных суждений учащихся и исправления ошибочных. Например, изучая свойства кислотных оксидов, учащиеся на уроке узнают из эксперимента, что оксид углерода (IV) и оксид серы (IV) взаимодействуют с водой. Такое взаимодействие учащиеся доказывают с помощью лакмуса. Но если ограничиться только этими опытами, то у учащихся может возникнуть ряд ошибочных представлений, связанных с неправильным переносом знаний. Так, например, большинство учащихся пишут уравнение реакции не существующего в природе процесса взаимодействия оксида кремния (IV) с водой. Для исправления этой ошибки необходимо, чтобы учащиеся провели опыт и сами убедились с помощью раствора лакмуса, что данные вещества не взаимодействуют между собой. Такие опыты помогут учащимся преодолеть типичные ошибки.

В практической деятельности учащихся также велика вероятность ошибок, связанных с нарушением правил техники безопасности. При получении хлороводорода и соляной кислоты, учащиеся нередко опускают газоотводную трубку прибора в воду, забывая о том, что хлороводород хорошо растворяется в воде. Даже предупредительные слова учителя и инструкция учебника не оказывают должного воздействия. В подобной ситуации необходим специальный корректирующий эксперимент, демонстрирующий возможные последствия при неправильном проведении реакции. Учитель умышленно делает экспериментальную ошибку и тем самым показывает, как не следует ставить данный опыт. Видя результаты неправильного обращения с прибором, учащийся в своей практической работе уже не допустит подобной ошибки.

5. Исследовательская функция связана с развитием практических умений и навыков по анализу и синтезу веществ, поиску знаний о свойствах

веществ и исследованию их простейших признаков, конструированию приборов и установок, т.е. освоению простейших методов научно-исследовательской работы. В соответствии с этой функцией учебный химический эксперимент соединяет применение основных приемов научного метода с выполнением учащимися учебно-исследовательских заданий.

Наиболее распространенными и доступными исследованиями являются практические работы по качественному анализу веществ. Экспериментальные исследовательские работы ценны в творческом отношении и дают возможность обучаемым самим создавать опытные установки для исследования веществ. В ходе таких работ не только изучаются вещества, но и осваиваются различные экспериментальные методы, применяемые в химии.

Однако в химии важны не только качественные, но и количественные показатели. Ученический эксперимент, связанный с измерением количественных характеристик, практически не используется на уроках и очень редко применяется на факультативных и внеурочных занятиях по химии. Вместе с тем систематическое выполнение количественных экспериментальных задач приучает учащихся аккуратно работать, критически подходить к делу, вырабатывает навыки точной количественной оценки результатов эксперимента и существенно изменяет характер поисковой познавательной деятельности. Первоначально учащиеся начинают решать количественные экспериментальные задачи на образцах искусственных смесей (например, определение содержания карбонатов в выданном образце щелочи). Затем характер задач усложняется и приближается к жизненным условиям (например, определение кислотности пищевых продуктов: хлеба, молока, ягод, фруктов и т.д.). Особый интерес представляют количественные экспериментальные задачи по синтезу веществ (например, получение индикатора метилоранжа и других препаратов, необходимых для школьного химического эксперимента). Они имеют ценность и в творческом, и в эмоциональном аспектах: синтезированный препарат сохраняется и используется затем в других экспериментах. Выполняя эти работы, учащиеся не только изучают вещества, но и осваивают экспериментальные методы, применяемые в химии (взвешивание, титрование, экстракция, хроматография, анализ, синтез и т.д.).

6. Обобщающая функция учебного химического эксперимента создает условия для выработки предпосылок при построении различных типов эмпирических обобщений. С помощью серии учебных экспериментов можно сделать обобщенный вывод. Например, наблюдение опытов по электропроводности водных растворов кислот, щелочей и солей приводит учащихся к обобщению: несмотря на различную природу этих веществ, их растворы обладают одним свойством – все они могут проводить электрический ток. Полученные в опытах отдельные экспериментальные факты могут быть интерпретированы в общий вывод, на основании которого дается определение понятия «электролит».

В преподавании химии часто возникают такие ситуации, при которых обобщение, сделанное на основе эксперимента, дополняется и уточняется с помощью теории. При формировании обобщенного понятия «реакция замещения» для создания эмпирической базы необходимо провести как минимум три опыта: взаимодействие растворов хлорида меди (II) с цинком, сульфата меди (II) с железом, нитрата серебра с медью. Если указанные металлы взять в виде порошков, то учащиеся, наблюдая опыты, могут сделать обобщенный вывод: в этих опытах было взято по два исходных вещества (простое и сложное) и получилось два новых (простое и сложное). Однако этот эмпирический вывод недостаточен для обобщенного определения реакции замещения. Привлекая знания атомно-молекулярной теории, учитель объясняет механизм этой реакции и дает следующее определение: «Химические реакции между простым и сложным веществами, при которых атомы, составляющие простое вещество, замещают атомы одного из элементов сложного вещества, называются реакциями замещения».

В обобщении на базе эксперимента важно не только передавать определенную сумму знаний, но и формировать единые правила работы в лаборатории.

В государственном образовательном стандарте по химии для полной средней общеобразовательной школы в требованиях к уровню подготовки выпускников перечислены основные экспериментальные умения. Большинство из этих умений являются обобщенными: обращаться с простейшим лабораторным оборудованием, растворять твердые вещества, проводить отстаивание, фильтрование, обращаться с кислотами и щелочами, готовить растворы с определенной массовой долей растворенного вещества, собирать из готовых деталей приборы, определять с помощью характерных реакций неорганические и органические вещества, в том числе и полимерные материалы. При формировании экспериментальных умений необходимо постоянно обращать внимание учащихся на то, как следует правильно проводить тот или иной эксперимент с точки зрения техники безопасности.

7. Мировоззренческая функция определяется дидактической ролью учебного химического эксперимента в научном химическом познании. Эксперимент является составной частью в цепи диалектического процесса познания учащимися объективной действительности. Правильно поставленный учебный химический эксперимент – важнейшее средство формирования научного мировоззрения учащихся в процессе усвоения основ химической науки.

Все перечисленные функции учебного химического эксперимента взаимосвязаны и взаимообуславливают друг друга. От возможности выполнения этих функций зависят успех и эффективность проводимого учебного химического эксперимента.

Химический эксперимент относится к специфическим методам обучения, что обусловлено особенностью предмета – химии, при изучении которого нельзя упускать наглядность. Эксперимент позволяет не только как можно подробнее понять, что же происходит в конкретной химической

реакции, но и помогает повысить интерес учащихся к предмету химии. Выполнять эксперимент возможно лишь с опорой на полученные ранее знания. Теоретическое обоснование опыта способствует его восприятию (которое становится более целенаправленным и активным) и осмыслению его сущности. Проведение эксперимента обычно связано с выдвижением гипотезы.

Формулирование гипотезы учащимися развивает их мышление, заставляет применять имеющиеся знания и в результате проверки гипотезы получать новые знания. Химический эксперимент открывает большие возможности также и для создания и последующего разрешения проблемных ситуаций.

Эксперимент должен стать необходимой частью урока при изучении конкретных вопросов. Ученики должны знать, для чего проводится эксперимент, какое теоретическое положение он подтверждает, на какой вопрос поможет ответить.

1.3 Особенности и структура школьного химического кабинета. Основные требования к школьному кабинету химии

Химический кабинет школы – это специально оборудованное помещение для проведения уроков химии, подготовки и проведения внеклассной работы по предмету, а также других занятий и мероприятий по химии в соответствии с учебной программой и школьным планом по воспитательной работе. Требования к школьному кабинету химии вытекают, с одной стороны, исходя из соответствующих санитарно-гигиенических, эргономических и общешкольных правил. С другой стороны, химический кабинет должен быть оснащен всем необходимым учебным оборудованием (дидактическая составляющая кабинета), позволяющим обеспечить возможность проведения всего комплекса учебно-воспитательных работ, обусловленных спецификой школьного предмета – химии.

Как правило, химический кабинет состоит из двух комнат: собственно классной комнаты для проведения уроков и иных занятий по химии и лаборантской комнаты – рабочего места лаборанта, где хранятся химическая посуда, реактивы, другие средства обучения и дидактические материалы, и где лаборант или учитель готовит все необходимое для занятий.

Классная комната химического кабинета площадью около 70 м² должна быть оснащена двухместными ученическими столами, позволяющими проводить лабораторные опыты и практические работы с соблюдением санитарно-гигиенических норм и правил охраны труда. В классе устанавливаются демонстрационный стол, обычно совмещаемый с рабочим столом учителя, вытяжной шкаф, классная доска. Обязательными материальными атрибутами школьного кабинета химии являются водопровод и канализация, электроснабжение и отопление, шкафы для хранения учебно-методической литературы и таблиц, средства пожаротушения и оказания первой медицинской помощи. При наличии газо-, водо-, электроснабжения для демонстрационного и каждого ученического

стола коммуникации должны проходить под полом и иметь специальные распределительные щиты и краны для их общего включения и отключения. В настоящее время разработаны и реализуются комплекты специальной мебели, вытяжных устройств, лабораторных и препаративных столов, классных досок и т.п. для школьных кабинетов химии.

Лаборантская комната площадью около 18 м² должна быть оснащена шкафами и сейфами для хранения реактивов, посуды и другого лабораторного оборудования, вытяжным шкафом, раковиной для мытья посуды, средствами пожаротушения, необходимой мебелью для работы лаборанта и учителя. Лаборантская комната должна примыкать к классной комнате и иметь два выхода: один – в коридор, второй – в классную комнату.

Химический кабинет нельзя использовать для занятий групп продленного дня или в качестве классной комнаты для проведения уроков и внеклассной работы по другим предметам.

Дидактическая составляющая химического кабинета (непосредственно средства обучения химии) определяется постоянно обновляющимися «Типовыми перечнями учебно-наглядных пособий и учебного оборудования для общеобразовательных школ», утверждаемых приказами Министерства образования Республики Беларусь.

Администрация школы и учитель химии несут ответственность за:

- укомплектованность кабинета оборудованием и учебно-методическим комплексом средств обучения химии;
- соответствие оборудования и учебно-методического комплекса средств обучения профилю кабинета химии;
- наличие в кабинете комплекта материалов для диагностики качества обучения химии.
- обеспеченность кабинета учебниками, дидактическими и раздаточными материалами по химии;
- наличие в кабинете дидактического стендового материала (критерии оценки ответов учащихся; рекомендации по выполнению домашних работ, решению задач, составлению рефератов, подготовке к экзаменам; краеведческая информация; стенные газеты; материалы по профессиональной ориентации и т.д.)
- соблюдение правил охраны труда, санитарно-гигиенических норм в учебном кабинете;

Система средств обучения химического кабинета. Средства обучения, воспитания и развития учащихся (средства обучения) – это система материальных объектов, используемых в учебно-воспитательном процессе как преподавателями, так и учащимися для решения задач, поставленных перед образовательным учреждением.

Средства обучения химии можно разделить условно на несколько групп:

- средства, используемые только лишь учителем (учебно-методическая, специальная литература, приборы, реактивы и оборудование) для подготовки к урокам и проведению внеклассных мероприятий;

- учебники, задачники, книги для чтения и другая учебная и популярная литература для учащихся;

- специальные дидактические средства обучения химии.

Специальными средствами обучения химии являются:

- натуральные объекты (вещества, химические реактивы, материалы, смеси, растворы, коллекции и т.д.);

- приборы, химическая посуда и лабораторное оборудование;

- учебные модели атомов, молекул, кристаллических решеток, химических производств и т.д.;

- средства обучения на бумажной основе (таблицы, схемы, графики, плакаты, фотографии и т.д.);

- аудио- и видеосредства обучения (транспаранты, видеоматериалы и др.), обеспеченные соответствующими техническими средствами (фотоаппараты, телевизоры, компьютеры и т.д.);

- современные коммуникационные и информационные средства обучения (обучающие, контролирующие, игровые и другие компьютерные программы), обеспеченные соответствующими установками и возможностями (видеокамеры, цифровая фотоаппаратура, компьютеры, мультимедийные установки, интернет и т.д.).

Приводим краткий перечень видов средств обучения, необходимых для обеспечения эффективности учебно-воспитательного процесса при изучении химии в школе и реализации требований Государственного образовательного стандарта по химии.

I. Книгопечатная продукция

1. Школьные авторские учебные программы по химии средней школы.

2. Учебники по химии для средней школы.

3. Рабочие тетради для учащихся.

4. Сборники тестовых заданий для тематического и итогового контроля (8, 9, 10, 11 классы).

5. Сборники задач по химии для средней школы.

6. Научно-методические работы и периодические издания

II. Наглядные пособия

1. Комплект портретов ученых-химиков.

2. Серия справочных таблиц по химии («Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева», «Растворимость солей, кислот и оснований в воде», «Электрохимический ряд напряжений металлов», и др.).

3. Серия различных учебных таблиц по неорганической химии, органической химии, по производству основных продуктов химической промышленности.

III. Информационно-коммуникативные средства

1. Мультимедийные программы (обучающие, тренинговые, контролирующие) по всем разделам курса химии (для учителя, учащихся и домашнего пользования).

2. Электронные библиотеки по курсу химии (для учителя, учащихся и домашнего пользования).

3. Электронные базы данных по всем разделам курса химии (для учителя, учащихся и домашнего пользования).

4. Компьютерные программы Chem Lab, Chem Office, Chem Draw, Chemical Equation, Chem Finder, Открытая химия, Репетиторы по химии, Химическая лаборатория, Химикус и др.

IV. Экранно-звуковые пособия

1. Комплект фильмов по неорганической химии (по всем разделам курса).

2. Комплект фильмов по органической химии (по всем разделам курса).

V. Технические средства обучения

1. Видеокамера на штативе.

2. Компьютер мультимедийный с пакетом прикладных программ (текстовых таблиц, графических и презентационных); с возможностью подключения к интернету; аудио и видео выходы, с приводами для чтения и записи компакт-дисков; оснащенный акустической колонкой, магнитофоном и наушниками.

3. Телевизор.

4. Экран проекционный.

VI. Реактивы, приборы, наборы посуды и лабораторных принадлежностей для химического эксперимента в соответствии с Перечнем учебно-наглядных пособий и учебного оборудования для общеобразовательных школ.

VII. Специализированная мебель

Охрана труда при работах в кабинете химии. Специфика обучения химии в школе предполагает проведение учителем и учениками следующих видов основных экспериментальных работ с натуральными объектами в качестве средств обучения.

Перечень специфических работ по учебному эксперименту.

1. Демонстрационный химический эксперимент, выполняемый учителем или учениками.

2. Лабораторные опыты, выполняемые учениками под руководством учителя во время объяснения новой темы.

3. Практические работы, выполняемые учениками по учебной программе в течение всего урока.

4. Опыт, выполняемые отдельными учениками в ходе индивидуального контроля усвоения знаний, умений и навыков.

5. Химический учебный и исследовательский эксперимент, выполняемый учащимися на занятиях химического кружка, при подготовке к научной конференции, к олимпиаде и т.д.

6. Химический эксперимент, проводимый учителем и учащимися во время тематических химических вечеров, классных часов и т.д.

7. Химический эксперимент, проводимый учителем, лаборантом и отдельными учениками для отработки методики и техники опытов при подготовке к урокам или внеклассным мероприятиям.

При выполнении в химическом кабинете указанных работ, сопровождающихся определенной опасностью для здоровья учителя и учащихся, необходимо строго выполнять правила техники безопасности. Только в этом случае можно гарантированно исключить несчастные случаи в школе.

Учитель отвечает за обучение учащихся безопасным методам и приемам работы, за ознакомление учащихся с правилами поведения в химическом кабинете, за вводный и первичный инструктажи в начале учебного года, а также текущий – перед проведением учебного эксперимента и практической работы. Внеплановый инструктаж проводится в случаях грубого нарушения правил техники безопасности, возникновения аварийных ситуаций или введения в действие новых правил по технике безопасности.

Практические и лабораторные работы проводятся только в присутствии учителя. Вход посторонним во время практической или лаборантской работы в кабинет строго запрещен. На уроке разрешается проводить эксперимент, только предусмотренный учебной программой.

В кабинете на видном месте вывешивается инструкция по охране труда при проведении лабораторных опытов и практических занятий по химии.

Учащимся, которым по состоянию здоровья запрещено работать с реактивами и растворами, администрация школы обязана обеспечить работу по индивидуальному плану.

Ни один прибор нельзя использовать без предварительной проверки. Опыты, предназначенные для проведения учащимися, должны быть предварительно проверены учителем, а количества веществ строго ограничены необходимостью опыта.

Опыты с токсичными веществами проводятся в исправном вытяжном шкафу или приборах – замкнутых системах с поглощением выделяющихся веществ. Учащихся следует научить, как убирать свое рабочее место, реактивы, пролитые или просыпанные на стол, и следить за тем, чтобы насыпались и наливались не над полом или одеждой, а над столом. Учитель должен проинструктировать учащихся о том, как следует обращаться с кислотами и щелочами при сливании их в канализацию.

Учитель должен сам строго соблюдать правила личной безопасности, которые являются общими для всех химических лабораторий.

Аптечка. В кабинете химии необходимо иметь укомплектованную медицинскую аптечку согласно перечню с описанием медикаментов. На упаковках препаратов проставляется порядковый номер согласно описи. На дверце аптечки или рядом вывешивается инструкция по оказанию первой медицинской помощи при травмах, а также номер телефона ближайшего лечебного учреждения. Укомплектование аптечки осуществляется администрацией образовательного учреждения согласно заявке учителя или заведующего кабинетом. В течение года необходимо систематически проверять срок годности препаратов.

Требования к ведению документации кабинета химии

В химическом кабинете ведется определенная документация, в том числе:

1. Паспорт учебного кабинета.
2. Инвентарная ведомость на имеющееся оборудование.
3. Журнал расходования реактивов специального учета.
4. Инструкции по правилам охраны труда при работе в учебном кабинете.
5. График работы учебного кабинета.
6. Акт-разрешение на проведение занятий в кабинете химии.
7. Акт о готовности химического кабинета к учебному году.
8. План работы учебного кабинета на учебный год.

Лекция 2. Методика и техника проведения химического эксперимента в школе

2.1 Цели и задачи экспериментов разных типов, их отличительные признаки

2.2 Демонстрационный эксперимент

2.3 Лабораторные опыты. Унификация химического эксперимента

2.1 Цели и задачи экспериментов разных типов, их отличительные признаки

Обычно учебные опыты, выполняемые на уроках химии, подразделяют в зависимости от **субъекта их проведения** на демонстрационные, лабораторные опыты и практические работы.

По **месту проведения** можно выделить школьный, домашний и полевой учебный химический эксперимент.

Кроме того, особую роль в школе должны играть занимательные опыты.

Демонстрационный эксперимент выполняется учителем или учеником для всеобщего обозрения всех учащихся в классе; один проводит опыт, остальные наблюдают за ходом процесса. Цель демонстрационного эксперимента – формировать у учеников понятия химии; научить учащихся наблюдать явления окружающего мира.

Лабораторные работы представляют собой совокупность лабораторных опытов и позволяют изучить многие стороны химических объектов и процессов. Целью лабораторных опытов является изучение нового материала. Лабораторные работы заключаются в проведении учащимися по заданию учителя опытов с использованием приборов, инструментов и прочего оборудования.

Практические работы – это эксперимент по изучению определенной темы, выполняемый учениками под руководством учителя в течение всего урока. Цель практических работ – закрепление и совершенствование знаний, формирование и совершенствование практических умений и навыков учащихся. В практических работах выделяют:

- 1) эксперимент, проводимый по инструкции;
- 2) экспериментальную задачу.

Домашний эксперимент – это опыты, выполняемые учащимися в домашних условиях и способствующие удовлетворению познавательных интересов и потребностей учащихся, а также развитию опыта их творческой деятельности. Цель – способствовать развитию интереса к предмету и более осознанному усвоению научных знаний. Выделяют:

- 1) получение веществ (получение крахмала);
- 2) изучение свойств веществ;
- 3) химия в быту.

Умелая организация домашнего химического эксперимента способствует развитию интереса учащихся к химии, расширению их кругозора, более осознанному усвоению химических знаний. Оказывая помощь ученикам в организации домашних лабораторий, учителю необходимо поставить в известность родителей, чтобы избежать нежелательных последствий при проведении опытов в домашних условиях.

В связи с тем, что показать в школе некоторые реакции невозможно, учителя при изучении химии прибегают к так называемому **виртуальному эксперименту**, цель которого – сделать химические опыты безопаснее, дешевле и нагляднее, а также развить мышление учащихся.

Виртуальный эксперимент рекомендуется проводить в тех случаях, когда исходные вещества недоступны, реакции протекают длительное время, сопровождаются выделением опасных веществ, требуют сложного оборудования и т.д. Кроме того, виртуальные опыты полезны перед проведением реальных процессов, чтобы убедиться в том, что ученики полностью осознают ход предстоящего опыта. Особой формой виртуального химического эксперимента являются опыты, которые можно конструировать и проводить с помощью компьютерных программ.

Занимательные опыты можно изредка проводить на уроках, но чаще использовать на внеклассных занятиях с целью формирования и развития интереса учащихся к химии. Однако ни в коем случае нельзя превращать химические опыты в фокусы, даже при демонстрации их в младших классах. Поэтому, применяя учебный химический эксперимент во внеклассной работе, необходимо широко использовать все виды эксперимента, включая и полевые опыты.

Полевой эксперимент проводят с целью развития интереса к предмету и более осознанному усвоению научных знаний. В качестве полевых опытов можно рекомендовать качественные реакции на содержание отдельных элементов в объектах внешней среды (экспресс-анализ почвы и воды в полевых условиях).

2.2 Демонстрационный эксперимент

Демонстрационный эксперимент – это химический эксперимент, проводимый преподавателем (в редких случаях подготовленный учеником). Основная цель демонстрационных опытов – это развитие наблюдательности,

формирование новых знаний и понятий химии. Ключевые достоинства демонстрационных опытов – их наглядность, возможность своевременно направлять внимание учащихся на главное звено процесса, экономия времени и реактивов. Однако этот вид эксперимента не дает возможности формирования у учащихся специальных навыков.

Выделяют:

- 1) натуральные опыты;
- 2) имитационные опыты;
- 3) мультимедиа-эксперимент.

В процессе демонстрационного эксперимента необходимо реализовать следующие требования:

- 1) обозреваемость (обеспечение хорошей видимости всем учащимся);
- 2) наглядность (обеспечение правильного восприятия учащимися);
- 3) безукоризненная техника выполнения;
- 4) безопасность для учащихся и учителя;
- 5) оптимальность методики эксперимента (сочетание техники эксперимента и слов учителя);
- 6) надежность (без срывов);
- 7) выразительность (раскрытие сущности объекта при минимальной затрате усилий и средств);
- 8) эмоциональность;
- 9) убедительность (однозначность объяснения, достоверность результатов);
- 10) кратковременность;
- 11) эстетичность оформления;
- 12) простота техники выполнения;
- 13) доступность для понимания;
- 14) предварительная подготовка эксперимента;
- 15) репетиция методики эксперимента.

Основные задачи демонстрационного эксперимента:

- 1) раскрытие сущности химических явлений;
- 2) показ учащимся лабораторного оборудования (приборов, установок, аппаратов, химической посуды, реактивов, материалов, приспособлений);
- 3) раскрытие приемов экспериментальной работы и правил охраны труда в химических лабораториях.

Требования к демонстрационному эксперименту впервые были сформулированы В.Н. Верховским и развиты К.Я. Парменовым, А.Д. Смирновым, В.П. Гаркуновым, М.С. Пак и др.

Демонстрационные опыты по химии могут проводиться в виде натуральных процессов или реакций; в виде имитационных опытов, когда одни вещества с целью большей безопасности, наглядности и экономичности заменяются другими; в виде мультимедиа-эксперимента, т.е. есть показа опытов с помощью компьютера.

Как было сказано ранее, демонстрационные опыты проводятся с целью создания у учащихся определенных представлений о веществах, химических

явлениях и процессах с последующим формированием химических понятий. Однако демонстрации опытов не вырабатывают у учащихся требуемых экспериментальных умений и навыков, поэтому должны дополняться лабораторными опытами и практическими занятиями.

Демонстрационный эксперимент проводится, когда опыт сложный и не может быть осуществлен самими учащимися; учащиеся не владеют нужной техникой для проведения данного опыта; лабораторные опыты не дают должного результата; в распоряжение учащихся невозможно предоставить необходимое количество оборудования; опыты представляют некоторую опасность для учащихся.

Демонстрационный эксперимент следует проводить в колбах, стаканах или больших пробирках, чтобы химическое явление можно было наблюдать с любой точки класса. На демонстрационном столе не должно быть ничего лишнего. Учитель не должен заслонять какими-либо предметами оборудование и посуду, которыми он оперирует, от взглядов учеников. Можно использовать подъемный столик. Оборудование для демонстрации эксперимента не должно содержать лишних деталей, чтобы внимание обучаемых не отвлекалось от химического процесса. Не следует слишком увлекаться эффектными опытами, так как менее эффектные опыты перестанут вызывать интерес.

Опыт всегда должен удаваться, и с этой целью техника эксперимента перед его проведением должна быть тщательно отработана; все этапы проведения эксперимента должны быть продуманы; недопустима небрежность в оформлении опыта, необходимо заранее предусмотреть возможные неудачи при проведении опыта и подготовить для таких случаев запасные детали оборудования и реактивы. Все, что необходимо для опыта, должно быть у учителя под рукой. В случае неудачи необходимо выяснить ее причину и повторить опыт на этом или следующем уроке.

Любой опыт должен сочетаться со словом учителя, так как только чувственные восприятия сами по себе не могут гарантировать выработку правильных представлений у учащихся. В процессе наблюдений они могут обратить свое внимание не на главные признаки предмета или явления, а на второстепенные или случайно сопутствующие, и получить в результате неполное, нечеткое и даже искаженное представление об изучаемом объекте. Более правильным отображением реального мира, более адекватным ему восприятие становится тогда, когда к ощущениям прибавляется деятельность мышления, в данном случае направляемая словом учителя.

Учитель обязан указывать ученикам, что и как они должны наблюдать в процессе эксперимента. Если преподавателю важно, чтобы учащиеся правильно воспринимали то, что он им показывает, он должен заранее организовать процесс наблюдения, предварительно подготовить к нему учащихся и затем помогать правильному восприятию в процессе эксперимента.

Сочетание эксперимента со словом учителя или ученика осуществляется различными способами, которые определяются различными причинами, что можно проиллюстрировать в виде алгоритмов.

При изучении физических свойств веществ применяется алгоритм: «Посмотрите и назовите (перечислите)», то есть учитель демонстрирует образец изучаемого вещества или выдает ученикам раздаточный материал, например, образцы алюминия, и просит перечислить физические свойства металла, определяемые непосредственно органами чувств (агрегатное состояние, цвет, запах и др.). Этот же прием можно использовать также при повторной демонстрации однотипных свойств веществ одного класса, например, при показе действия фенолфталеина на раствор КОН, если до этого демонстрировался опыт с раствором NaOH.

При изучении более сложных вопросов, которые, однако, могут быть относительно легко поняты учениками, может использоваться алгоритм: «Посмотрите; расскажите, что видели; объясните данное явление». Например, при изучении понятий гидролиза солей учитель демонстрирует действие индикатора на различные соли. Ученики видят, что индикатор окрашивает растворы солей различным образом, и отмечают, что среда растворов различна. Учитель просит объяснить внешние признаки опыта, то есть раскрыть суть явления, создав тем самым проблемную ситуацию. Естественно, учащиеся не всегда могут ответить на поставленный учителем вопрос. Сущность гидролиза разъясняется учителем далее в ходе беседы.

В рассмотренных вариантах эксперимент (демонстрация опыта) предшествовал словесному обсуждению увиденного. Эти варианты сочетания слова и наглядности получили название исследовательских.

Рассмотрим обратные варианты. При изучении свойств серной кислоты, например, учитель может сказать: «Серная кислота в водном растворе обладает свойствами, типичными для неорганических кислот, и реагирует с металлами, основными оксидами, кислотами, солями». Затем проводится соответствующий демонстрационный или лабораторный эксперимент. Алгоритм такого варианта сочетания слова и наглядности можно выразить так: «Факты таковы ..., а теперь посмотрите, как это выглядит». Этот вариант сочетания слова и наглядности носит название иллюстративного. При его применении создание проблемной ситуации на уроке становится более затруднительным.

Иллюстративный метод целесообразен при объяснении сложных вопросов, требующих полного предварительного осмысления и понимания со стороны учащихся. Например, для экспериментального обоснования истинной графической формулы этанола учитель предварительно обсуждает возможные варианты формул. Затем учитель ставит проблему: как доказать, какая формула соответствует этанолу; проводит тщательное обсуждение вопроса теоретически; и только после этого приступает к эксперименту. После эксперимента делается вывод по существу вопроса. Данный вариант также является иллюстративным, однако при его реализации имеет место большая мыслительно-познавательная деятельность учащихся, что в

определенной мере компенсирует главный недостаток этого подхода – длительность во времени. Алгоритм можно выразить следующим образом: «Имеется необъяснимый, непонятный факт или учебная проблема; высказываются гипотезы по разрешению проблемы; мысленно разрабатывается вариант опыта для подтверждения (или опровержения) гипотезы; устанавливается оборудование и проводится эксперимент; проводятся наблюдения, необходимые измерения, вычисления; делаются выводы по разрешению исходной проблемы; при необходимости проводятся дополнительные опыты».

Деление методов сочетания слова и опыта на иллюстративные и исследовательские не означает, что во время опыта учитель не говорит ни слова. В любом случае учитель должен разъяснять ход эксперимента и направлять внимание учащихся на самое существенное в данный момент процесса.

Как правило, демонстрационные эксперименты не должны быть длительными. Если не удастся подобрать опыт непродолжительный по времени, то лучше всего продемонстрировать учащимся на уроке несколько промежуточных стадий эксперимента и его конечный результат.

Возникающие при ожидании результата эксперимента паузы нужно использовать для организации диалога со школьниками, выяснения условий проведения эксперимента и признаков химических реакций.

Демонстрационный эксперимент также дает большую возможность вовлечь учащихся в активную работу, используя при этом такой вид их деятельности, как наблюдение и осмысливание происходящих явлений.

Таким образом, демонстрационный эксперимент не только дает зрительное представление о химическом явлении, но и активизирует познавательный интерес учащихся к выяснению химической сущности явления, пробуждает в них любознательность.

2.3 Лабораторные опыты. Унификация домашнего химического эксперимента

Лабораторные опыты – это эксперимент, который выполняют учащиеся под непосредственным руководством учителя. Лабораторные опыты являются единичными и помогают изучить отдельные стороны химического объекта. Лабораторные опыты выполняются всеми учениками в классе во время объяснения учителя. Эти опыты должны быть простыми, непродолжительными по времени и безопасными в проведении. Все необходимое для лабораторных опытов должно быть заранее подготовлено на столах учащихся.

Лабораторные опыты проводятся во время объяснения учителя по его устным указаниям. При этом чаще всего используется алгоритм: «Добавьте А к веществу (раствору) Б; наблюдайте внимательно за ...; запишите ваши наблюдения и уравнения реакции». Объемы используемых реактивов должны быть минимальными для осуществления только запланированных реакций и ясного проявления соответствующих признаков в течение

достаточного времени, чтобы ученики их заметили и зафиксировали в памяти.

Лабораторные опыты замечательны тем, что при включении их в объяснение нового материала, ученики воочию убеждаются в верности тех или иных высказываний учителя и одновременно приобретают некоторые навыки химического эксперимента, развивают наблюдательность. В то же время подготовка к проведению этих опытов требует больше времени, расходуются реактивы, учителю приходится уделять больше внимания на обеспечение безопасности на уроке. Основная цель лабораторных опытов – это обеспечение наглядности при изучении нового материала.

Лабораторные работы представляют собой совокупность лабораторных опытов и позволяют изучить многие стороны химических объектов и процессов. Лабораторные работы заключаются в проведении учащимися по заданию учителя опытов с использованием приборов, инструментов и прочего оборудования. По времени они могут занимать от 5–10 до 40–45 мин (лабораторный урок). На лабораторном уроке учащиеся работают в основном не по заданиям и не по книге, а на основании живого слова преподавателя.

В зависимости от количества взятых для опыта реактивов и размеров химической посуды учебный химический эксперимент подразделяют на *макроэксперимент* и *микроэксперимент*, эксперимент с малым количеством реактивов. Микроэксперимент (микрометод) в виде капельных реакций и микроскопического исследования осадков широко применяется в аналитической химии. Он обладает рядом очевидных достоинств: упрощается ход анализа; быстрее получается искомый результат, что имеет особенно большое значение в работе клинических, санитарно-гигиенических и химико-технологических лабораторий; меньше расходуются реактивы; достигается бóльшая чувствительность и т. д. Однако в школьных условиях применение микроэксперимента в большинстве случаев нецелесообразно. В первую очередь это относится к демонстрационным опытам, проведение которых в виде капельных реакций не имеет смысла, так как учащиеся не смогут наблюдать ни за ходом реакции, ни за ее результатами. Кроме того, использование микроэксперимента предполагает наличие в достаточном количестве (для всех учеников) специального оборудования: микропипеток, планшеток для проведения реакций и т. д.

На практических занятиях и при проведении лабораторных опытов следует использовать методики с использованием малых количеств реактивов, но не микроэксперименты, а демонстрационные опыты нужно осуществлять в виде макроэксперимента, чтобы обеспечить хорошую видимость его всеми учащимися.

Унификация домашнего химического эксперимента. Под унификацией химического эксперимента в обучении подразумевают рациональное сокращение видов приборов и установок, с помощью которых осуществляется проведение опытов.

Как бы аккуратно ни работали ученики, на стол могут попасть брызги

растворов, просыпаться порошки. Во избежание неприятностей, чтобы уберечь стол, можно положить на него лист линолеума, или толстую фанеру, или прессованный картон. В крайнем случае, можно обойтись и обычной клеенкой либо полиэтиленовой пленкой. Можно поставить на стол еще и поддон.

В качестве держателя для пробирок в домашних условиях может выступить деревянная бельевая прищепка (рис. 2.1). Для удобства прищепку можно удлинить, прикрепив к одной из ее развилок палочку или кусок толстой проволоки, но необходимо надеть на тот конец, за который нужно браться рукой, кусок резинового шланга или обмотать его изоляционной лентой.

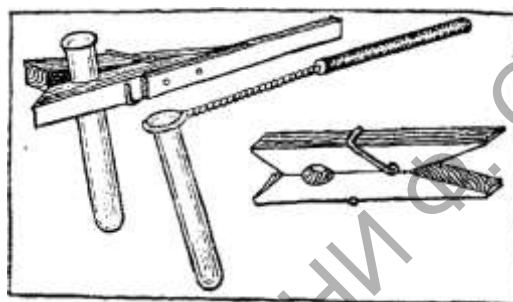


Рис. 2.1 Держатели пробирок

Специальный штатив для большинства опытов не требуется, но полезно сделать штатив-подставку для пробирок, чтобы не держать их долго в руках. Самый простой штатив – это брусок, в котором просверлены (не насквозь) отверстия диаметром чуть большим, чем диаметр пробирок.

Химической посудой могут служить разнообразные флаконы из-под лекарств, которые закрываются обычно полиэтиленовыми пробками. Такие пробки очень удобны, потому что они стандартны и подходят ко многим склянкам. Но главное – полиэтилен химически стоек, он не разрушается даже под действием концентрированных растворов кислот и многих органических растворителей, и поэтому во флаконах с полиэтиленовыми пробками можно хранить и такие реактивы, от которых со временем разрушаются резиновые пробки.

Стеклоянная тара от пищевых продуктов – майонезные банки, бутылки, стеклянные банки из-под варенья и компота – годится для хранения реактивов и для некоторых опытов. Помните, что посуду из толстостенного стекла нельзя нагревать – она может лопнуть.

Посуда для хранения веществ должна быть плотно закрыта, и к ней обязательно надо приклеить этикетку. Самая простая этикетка – из лейкопластыря. Можно сделать и бумажную этикетку, приклеив ее канцелярским клеем, а чтобы этикетка дольше держалась, ее надо закрыть прозрачной липкой лентой.

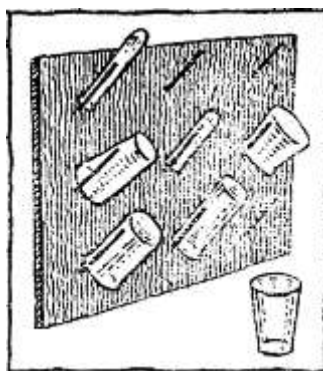


Рис. 2.2 Сушилка для посуды

Вымытую посуду лучше сушить так, чтобы вода легко стекала с нее. Для изготовления сушилки нужно вбить в толстый лист фанеры длинные гвозди, чтобы они пробili лист насквозь, отогнуть торчащие из фанеры гвозди вверх под углом примерно 45° и обмотать их изоляционной лентой, чтобы не поцарапаться (или надеть резиновые трубки). Сушилку вешают на стену и ставят вниз поддон (рис.2.2).

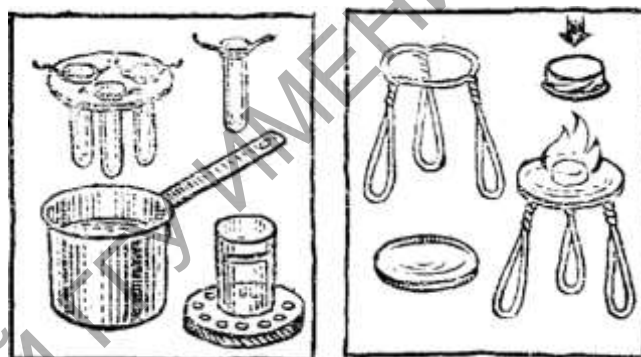


Рис. 2.3 Водяная баня и таганки для нагревания

Для водяной бани подойдет любая кастрюля. Пробирку, помещенную в водяную баню, обматывают проволокой так, чтобы проволочные концы торчали вроде усов, и эти усы кладут на край кастрюли (рис. 2.3). Можно сделать крышку из фанеры так, чтобы она могла лежать на кастрюле, а в крышке просверливают отверстия для пробирок и закрепляют их проволочными усам, только совсем короткими. Водяную баню можно нагревать на газовой или электрической плите либо на закрытой электроплитке. Если же надо нагревать вещества на открытом пламени до более высоких температур, то лучше пользоваться горелкой с «сухим спиртом», таблетки которого продают в хозяйственных и спортивных магазинах – таким сухим горючим часто пользуются туристы. Таблетки горючего дают ровное и жаркое пламя. Сжигать их надо на специально сделанном таганке (рис. 2.3). Его можно изготовить из толстой стальной проволоки в виде треноги и положить сверху жестяную крышку с загнутыми краями, например, от стеклянной консервной банки; на этой крышке и

поджигают таблетку. Необходимо приготовить и жестяной колпачок, которым можно гасить пламя.

Еще один способ нагревания до высокой температуры – песочная баня. В небольшую сковородку насыпают ровным слоем сухой прокаленный песок на высоту около 2 см. На песок ставят фарфоровую чашку или металлическую банку с реакционной смесью и нагревают песочную баню на электроплитке.

Для измерения объемов можно использовать аптечную мензурку или мерный стакан.

Лекция 3. Химический эксперимент в учебно-исследовательской работе учащихся средних школ

3.1 Цели и задачи экспериментальной учебно-исследовательской работы учащихся средних школ по химии

3.2 Практические работы как средство осуществления развивающего обучения химии в школе

3.3 Методологические основы химических экспериментов в работе школьного химического кружка

3.1 Цели и задачи экспериментальной учебно-исследовательской работы учащихся средних школ по химии

Научно-исследовательская деятельность школьников – это деятельность учащихся под руководством учителя, связанная с решением творческой исследовательской задачи с заранее неизвестным решением и предполагающая наличие основных этапов, характерных для исследования в научной сфере. Главная задача учителя – не просто передать знания ученику, а научить его обучаться. И этому во многом учит организация научно-исследовательской деятельности школьников. Учебно-исследовательская деятельность – один из методов современного обучения, который является одной из перспективных форм деятельности школьников в рамках современного образовательного процесса.

Цели научно-исследовательской деятельности школьников

I. Образовательные:

- 1) формирование целостного научного мировоззрения, экологического мышления учащихся и гуманистической направленности обучения;
- 2) теоретическое и практическое обучение учащихся основам исследовательской деятельности в лабораторных и полевых условиях;
- 3) обучение основам химических и экологических знаний и пониманию их взаимосвязи с основными естественно-научными и гуманитарными дисциплинами.

II. Развивающие:

- 1) личностное развитие школьников;

2) развитие познавательных интересов учащихся в области химии и экологии и мотивации к исследованию экологических проблем региона на основе химических знаний.

III. *Воспитательные:*

1) совершенствование нравственных основ культуры учащихся;
2) воспитание бережного отношения к природе родного края;
3) вовлечение учащихся в значимую общественно-полезную деятельность.

Проведение учебно-исследовательской работы самими учащимся позволяет:

1) совершенствовать теоретические знания по различным разделам химии;

2) использовать умения решать расчетные задачи применительно к конкретным химическим экспериментам;

3) совершенствовать знания и умения по выполнению правил безопасного проведения;

4) изучать новые приемы и виды техники химического эксперимента и закрепить уже изученные;

5) развивать и закреплять практические умения по технике химического эксперимента (измельчение, смешивание, получение и соби́рание газов и т.д.);

6) развивать конструкторские умения при работе с оборудованием;

7) соотносить химические явления с теоретической сущностью процессов;

8) развивать умение читать инструкции, необходимые во всех видах профессиональной деятельности;

9) научиться понимать тексты задач, тестовых заданий, в которых используется терминология химического эксперимента.

Усвоение алгоритма научного исследования способствует формированию научного мировоззрения учащихся. Значительно расширяется кругозор учеников во всех предметных областях. Технология учебного исследования вооружает учащихся универсальными способами учебной деятельности, дает им импульс к саморазвитию, способности к самоанализу, самоорганизации, самоконтролю и самооценке. Организация исследовательской деятельности рассматривается сегодня как мощная инновационная образовательная технология. Она служит средством комплексного решения задач воспитания, образования и развития в социуме. Помимо учебных целей и задач, в исследовательской работе перед учащимися ставятся задачи, направленные на развитие и формирование навыков исследовательской деятельности.

Выполнение проектных исследовательских работ, по сравнению с другими формами образовательной деятельности, позволяет наиболее эффективно и последовательно осуществить разворот от традиционного подхода в обучении к новому, продуктивному образованию, направленному на развитие таких универсальных способностей и компетенций учащихся,

как способность к самообразованию, развитие навыков ориентации в информационных потоках, развитие умений ставить и решать проблемы. Все это в дальнейшем поможет школьникам легко войти во «взрослую» жизнь.

По мнению А.И. Савенкова исследовательская практика ребенка – это не просто один из методов обучения, это путь формирования особого стиля детской жизни и учебной деятельности. В его фундаменте – исследовательское поведение. Оно позволяет трансформировать обучение в самообучение, реально запускает механизм саморазвития.

Следует отметить, что те учащиеся, которые занимаются научно-исследовательской деятельностью, отличаются от остальных особой собранностью, целеустремленностью, любознательностью. Важным фактором научно-исследовательской деятельности является сближение между педагогом и обучающимися.

В учебной работе недостаточно просто зафиксировать и предоставить результат – необходимо, чтобы учащийся разносторонне осознал этот результат и выработал к нему собственное, личностное отношение. Работа над исследовательскими проектами делает мышление учащихся раскрепощенным, свободным, творческим, а самого обучающегося ставит соучастником воспитательного процесса.

Исследовательская деятельность формирует именно те компоненты интеллекта человека, необходимые для будущей социальной и профессиональной адаптации выпускников. Именно в процессе исследовательской деятельности формируются если не все, то многие ключевые компетенции:

1. Ценностно-смысловая компетенция
2. Общекультурная компетенция
3. Учебно-познавательная
4. Информационная
5. Коммуникативная
6. Социально-трудовая
7. Личностная компетенция – самосовершенствование

Актуально создание исследовательского практикума на основе обобщающего химического эксперимента экологической направленности.

3.2 Практические работы как средство осуществления развивающего обучения химии в школе

Практические работы являются одним из видов экспериментальной учебной, а главное исследовательской деятельности школьников. Практические занятия отличаются более высокой степенью самостоятельности учащихся и способствуют совершенствованию их знаний, умений и навыков. Практические работы также дают возможность учителю выявить творческие способности учеников.

Практические занятия учащихся в современном школьном курсе могут быть использованы с целью текущего, а также итогового контроля, учета практических знаний, проведения исследовательской работы и решения

экспериментальных задач. С помощью эксперимента можно оценить многие качества учащихся, начиная от уровня знания теории до практических умений учеников.

Эксперимент в практических работах, особенно исследовательского характера, должен быть безопасным и посильным для выполнения каждым учащимся; способствовать развитию умений и навыков техники лабораторных работ, аккуратности, осмотрительности и бережного отношения к материалам и предметам оборудования; приучать учащихся творчески подходить к разрешению возникающих вопросов.

Практические занятия проводятся обычно в конце изучения одной или нескольких тем курса и преследуют определенные цели:

1) Закрепление знаний по химии, в том числе основного экспериментального материала, путём самостоятельного выполнения определенных опытов учащимися. При этом практические занятия, проводимые в заключение ряда тем, дают возможность удачно обобщить экспериментальный и теоретический материал, что не всегда возможно на обычном уроке, и получить материал для исследовательской работы.

2) Развитие практических навыков и овладение техникой химического эксперимента.

3) Реализация творческого применения знаний в процессе экспериментального решения задач и практических вопросов, что имеет большое значение для формирования умений пользоваться знаниями в активной форме, для расширения кругозора учащихся о применении химии в повседневной жизни.

4) Вовлечение учащихся в творческую деятельность (получение материала для участия в ученических научных конференциях, конкурсах и т.д.).

До проведения практического занятия необходимо обязательно ознакомить учащихся с конструкциями приборов, приемами лабораторной техники, проанализировать цели и содержание работы и связать это с домашним заданием по анализу инструкции.

На практическом занятии в начале урока должна быть проведена краткая беседа о правилах техники безопасности и об узловых моментах работы. На демонстрационном столе нужно разместить в собранном виде все используемые в работе приборы.

Практические работы (занятия) бывают двух видов: проводимые по инструкции (экспериментальный практикум) и экспериментальные задачи.

Экспериментальный практикум – вид самостоятельной работы учащихся, проводимой, в основном, в старших классах. Экспериментальный практикум обычно организуется при завершении крупных разделов курса и имеет преимущественно повторительно-обобщающий характер. Такой практикум способствует формированию обобщенных знаний и умений.

Экспериментальные задачи не содержат инструкции, а только условие. Учащиеся должны самостоятельно разработать план решения и осуществить

его на практике, получив, тем самым, определенный материальный результат.

Использование химического эксперимента позволяет учащимся овладевать практическими умениями и навыками, установленными образовательными стандартами как обязательные, в том числе: технические (обращение с реактивами, работа с оборудованием, сборка приборов и установок из готовых деталей и узлов, выполнение химических операций, соблюдение правил техники безопасности); измерительные (измерение температуры, плотности и объема жидкостей и газов, взвешивание, обработка результатов измерений); конструкторские (изготовление приборов и установок, их ремонт, усовершенствование и графическое оформление); раскрыть свои творческие способности.

Практические работы и эксперимент в школьном курсе химии позволяют учащимся рассматривать и понимать логику эволюции основных понятий химии в русле трех важнейших направлений развития этой науки – учений о химическом составе, химической структуре и химическом процессе. Экспериментальная часть работы – это возможность проверки школьником достоверности информации, полученной от учителя, дальнейшей ее обработки, анализа, систематизации и, как результат, превращения первичной информации в прочное, устойчивое знание.

Перед началом практической работы необходимо познакомить учащихся с целями занятия. Ученики должны понять, что от них требуется, каков должен быть результат их деятельности. Озвучивание целей в начале занятия позволит педагогу вернуться к ним в конце занятия и проанализировать с учащимися степень их достижения. Также познакомить с целями использования метода. Это необходимо для того, чтобы у учащихся не возникало ощущения манипуляции ими. Педагог объясняет, что данными методами он не диагностирует уровень развития учащихся, а помогает им лучше организовать свою деятельность. Это позволяет учащимся более осознанно относиться к тому, что они делают. Учитель рассказывает учащимся о связи метода с изучаемой темой. Важно, чтобы учащийся понимал, что этот метод служит не для развлечения на занятии, а поможет ему лучше разобраться в изучаемом материале, обратить внимание на некоторые важные аспекты, будет способствовать приобретению опыта. Необходимо акцентировать внимание учащихся на особенностях метода и тех эффектах, которые он создает.

Очевидно, что эффективность эксперимента зависит от:

- 1) постановки конкретной цели и задачи, которые должны быть решены с помощью опыта;
- 2) построения рационального плана наблюдения;
- 3) умения фиксировать результаты наблюдения;
- 4) умения анализировать и обобщать полученные данные;
- 5) наличия и рационального отбора инструментов и средств, с помощью которых учитель стимулирует и управляет наблюдением учащихся.

Учитывая вышесказанное, организация целенаправленного наблюдения, формирование навыка наблюдения, умения осмысливать результаты наблюдений и сохранять в памяти переработанную информацию составляют одну из важнейших задач химического эксперимента. Понимание учебного материала предусматривают не только регистрацию и накопление данных наблюдений и экспериментов, но и их правильное толкование, установление причинно-следственных связей, закономерностей, сущности изучаемых предметов и явлений.

Так как экспериментальные задачи не содержат инструкции, а только условие, то учащиеся должны самостоятельно разработать план решения и осуществить его на практике, получив тем самым определенный материальный результат.

Экспериментальная химическая задача – это модель проблемной ситуации, решение которой, в отличие от расчетной задачи, требует от учащихся не только мыслительных, но и практических действий на основе знания законов, теорий и методов химии, направленная на закрепление, расширение знаний и развитие химического мышления. Решение экспериментальной задачи предполагает не только наличие у учащихся определенных теоретических знаний, но и владение ими соответствующих навыков химического эксперимента. В ходе решения таких задач ученик продолжает расширять и углублять свои знания по химии, а также совершенствует специальные умения в проведении химических опытов, приучая учащихся применять свои знания на практике.

Особая роль экспериментальных задач состоит в том, что они формируют навыки самостоятельной работы учащихся, приучают их к аккуратности, совершенствуют внимание, наблюдательность. Решение практических задач является средством учета и контроля знаний, умений и навыков, приобретенных учащимися прежде. Как и расчетные задачи, экспериментальные задачи могут применяться не только во время практических работ, но и на всех этапах обучения химии, включая объяснение, закрепление, обобщение, повторение, текущий и итоговый контроль знаний. Как правило, эксперимент включается в задания практических туров многих школьных олимпиад.

Классификация экспериментальных задач. В зависимости от содержания и хода практического решения экспериментальные задачи можно разделить на отдельные типы и варианты.

1. Получение и изучение свойств веществ. Объектом изучения химии являются вещества. Поэтому их получение в чистом виде – одна из основных задач химического эксперимента. В зависимости от способа получения вещества этот тип экспериментальных задач можно подразделить на варианты:

- а) получение веществ химическим путем;
- б) получение веществ выделением их из смесей.

Каждый из этих вариантов также может иметь несколько версий, например, для очистки хлорида натрия от примесей хлорида бария

потребуется проведение химической реакции (осаждение хлорида бария сульфатом натрия). Важное значение имеет формирование у учащихся умений описывать свойства веществ, определять их сходство и различие.

2. *Приготовление растворов.* Практическое решение этого типа задач требует от учащихся не только знания теоретического материала о способах выражения состава растворов и умения проводить нужные расчеты, но также определенных навыков работы с реактивами, весами, ареометрами, посудой и т.д. В зависимости от вида раствора, который необходимо приготовить, данный тип задач имеет множество различных вариантов.

3. *Распознавание и идентификация веществ, ионов, функциональных групп, смесей и т.д.* В зависимости от уровня знаний, учащиеся должны не только уметь получать определенные вещества, но и распознавать их, доказывать наличие тех или иных ионов в растворе, наличие примесей в веществах, определять функциональные группы или, наоборот, устанавливать их отсутствие и т.д. Число вариантов данного типа задач достаточно велико.

4. *Выполнение определенных химических реакций, наблюдение, описание и объяснение данных химических явлений.* К этому типу экспериментальных задач можно отнести выполнение характерных реакций для данного вещества; доказательство, что данное вещество относится к определенному классу веществ; объяснение внешних признаков химических реакций с точки зрения атомно-молекулярного учения и других законов и теорий химии.

5. *Комбинированные задачи.* Экспериментальная задача может содержать несколько заданий, например, необходимо получить данное вещество, идентифицировать его и проделать характерные химические реакции.

Приведенная классификация химических экспериментальных задач достаточно условна и не охватывает всего их многообразия. Необходимо отметить, что при решении учебных задач любого типа следует выбирать наиболее краткие, оптимальные и безопасные способы их выполнения.

3.3 Методологические основы химических экспериментов в работе школьного химического кружка

Внеклассные занятия по химии наряду с уроком – одна из важнейших форм организации учебно-воспитательного процесса в школе, осуществляемая во внеурочное время.

Тем не менее, содержание внеклассной работы по химии подчиняется строго определенным требованиям.

1. **Научность.** Этот дидактический принцип – важное условие успеха внеклассной работы.

2. **Доступность.** Содержание должно соответствовать возрастным особенностям учащихся, не уходить далеко от школьной программы, стимулировать стремление к познанию, к работе с дополнительной литературой, к исследовательской деятельности.

3. Актуальность и практическая значимость, связь с жизнью: мероприятия, посвященные знаменательным датам (устные журналы, вечера, посвященные, например, открытию Д.И. Менделеевым периодического закона, научно-практические конференции по вопросам охраны окружающей среды и др., работа, связанная с нахождением вблизи школы сельскохозяйственного или промышленного производства (например, агрохимический кружок для сельской школы).

4. Занимательность. При всей серьезности затрагиваемых проблем внеклассная работа должна быть занимательна, особенно для учащихся VII–VIII классов: содержать новые для учащихся интересные факты, неожиданные сопоставления. Необходимо разрабатывать творческие задания, стимулировать диспуты и дискуссии и т. д.

Тематика кружков неодинакова для разных возрастных категорий учащихся. Она определяется учителем, но могут быть учтены и пожелания учащихся.

В VIII классе могут быть кружок препаративной химии, кружок по изучению свойств веществ и их получению, кружок по конструированию простейших приборов и их испытанию, кружок занимательных опытов. Учащиеся учат работать с веществами, литературой, выполнять эксперимент по печатной инструкции. Их знакомят также с теоретическими вопросами.

В X–XI классах у учащихся достаточно хорошо развито абстрактное мышление, поэтому они могут пользоваться научно-популярной и научной литературой. В этих классах создают кружки неорганического синтеза, аналитической химии, органической химии, кружок химической технологии. Может быть организован специальный кружок для осуществления межпредметных связей химии с другими предметами, которым руководят учителя по двум и более предметам. Такого характера кружок может быть организован и по экологической тематике.

Организацию химического кружка следует начинать на уроках. Лучше организовать кружок отдельно для одной параллели классов, чтобы в нем были учащиеся одной возрастной категории. Если кружков несколько, к работе руководителей кружка привлекают студентов близлежащих вузов, аспирантов, сотрудников научно-исследовательских учреждений и т.д. Однако координирует работу кружков и направляет ее учитель химии.

Начиная работу кружка, следует сразу же продумать ее завершение, которое может быть различным: заключительная конференция с приглашением родителей, администрации школы, учащихся параллельных классов. Учащиеся VIII–IX классов любят выступать перед младшими школьниками III–IV классов с занимательными опытами. Ко всем этим мероприятиям готовят стенные газеты, стенды, альбомы, оформляют помещение. В школах продленного дня условия для работы кружка особенно благоприятны.

Учащиеся первого года обучения только приступают к изучению химии. Многих учащихся часто привлекают в химии химические реакции, протекающие эффектно, опыты занимательного характера, очистка веществ,

выращивание кристаллов, коллекционирование веществ путем их собирания и в меньшей степени получения. Этот первоначальный интерес следует использовать как стимул для углубленного изучения курса химии. Таким образом, занимательность не должна быть самоцелью, она должна входить в содержание занятий как элемент, поддерживающий первоначальный интерес учащихся к химии.

Познавательные интересы учащихся имеют различную направленность (теоретические вопросы химии, эксперимент, конструирование приборов и моделей, работы оформительского характера и т.д.). Поэтому работу кружка первого года целесообразно разделить на несколько секций, состав которых не обязательно должен быть строго постоянным: истории химии, препаративной химии, бытовой химии, а также оформительская группа.

В *секции истории химии* изучают биографии ученых в связи с их научной деятельностью, воспроизводят опыты, относящиеся к истории науки, решают задачи с историческим содержанием. Учащиеся, работающие в *секции препаративной химии*, получают вещества, выделяют их из смесей, выращивают кристаллы, рассматривают их под микроскопом, выполняют простейшие аналитические операции с целью установления качественного состава полученных веществ. В *секции технического конструирования* учащиеся приобретают навыки конструирования химического оборудования, работы с различными материалами. Члены *оформительской секции* привлекаются для изготовления таблиц, диаграмм, стендов, альбомов, коллекций, подготовки выставок, художественно-оформительских работ в связи с массовыми мероприятиями по химии. Эти учащиеся, как и другие участники работы химического кружка, проявляют повышенный интерес к химии, однако обнаруживают его иным образом. Они, например, с увлечением делают иллюстрации к прочитанным книгам по химии или к докладам, зачитываемым на уроках, занятиях кружка, конференциях. Им принадлежит активная роль при подготовке химических стенгазет, выпуске ученических журналов и т.д.

Практические работы в рамках кружка учащиеся выполняют индивидуально, а в некоторых случаях небольшими звеньями (по 2-3 человека), в зависимости от трудности и длительности работы, оснащенной лаборатории и др. Для наиболее подготовленных учащихся могут быть предложены работы исследовательского характера, требующие от исполнителей привлечения дополнительной литературы, более совершенных навыков эксперимента. Целесообразно организовать защиту таких работ на занятиях кружка, конференциях, через стенную печать.

В ходе занятий учащиеся выполняют следующие практические работы: определение степени загрязненности поваренной соли, перекристаллизация медного купороса, железного купороса, дихромата калия, возгонка йода, экстракция йода органическими растворителями, определение констант (точка плавления, кипения) вещества. В качестве работ исследовательского характера можно провести определение содержания углекислого газа в воздухе (в душном помещении и после проветривания), определение

загрязненности дождевой воды или снега в городе и сельской местности, сравнение загрязненности речной, колодезной и водопроводной воды. Учащиеся изготавливают наборы кристаллических веществ, оформляют стенд «Путь воды» (об очистке питьевой воды).

Следующая тема – «Лабораторные способы получения неорганических веществ». В практическую часть включают получение кислорода различными способами, сжигание в кислороде различных веществ, получение водорода действием металлов на кислоту, электролиз воды, синтез воды, взаимодействие металлов (алюминия, цинка) с серой и йодом, восстановление водородом и углем меди, свинца, железа и оксидов.

На занятиях кружка можно проводить опыты для спецпрактикумов «Основы химического анализа» и «Практикум по агрохимии», факультативных курсах «Химия в промышленности», «Химия в сельском хозяйстве» (содержит практические работы по агрохимическому исследованию почв, определению химического состава растений, изучению минеральных и органических удобрений и их применению, а также работы по постановке эксперимента в полевых условиях). Курс «Основы химического анализа» представляет собой краткий курс аналитической химии, содержащий занятия по технике лабораторных работ, общетеоретическую часть, качественный и количественный анализ.

Лекция 4. Экологическое воспитание на уроках химии при проведении химических экспериментов направления «Зеленая химия»

4.1 Взаимосвязь между классическими представлениями химии и экологии. Химико-экологическое движение «Зеленая химия»

4.2 «Экологизация» современного химического образования

4.3 Химический эксперимент экологической направленности

4.1 Взаимосвязь между классическими представлениями химии и экологии. Химико-экологическое движение «Зеленая химия»

До недавнего времени экологическая химия представляла собой, по существу, *химию окружающей среды*, защищала природу тем, что изучала источники, распространение, устойчивость и последствия воздействия химических загрязнителей. При этом основные направления химических решений были такими: уничтожать загрязнители, поступившие в окружающую среду, локализовать их распространение или ограничивать их появление.

Сегодня набирает силу качественно новый поход – *химия для сохранения окружающей среды*. Казалось бы, это соответствует и прежнему пониманию экологической химии. Однако отличие есть, и принципиальное. При традиционном подходе риски, связанные с химическим производством, стараются *минимизировать или каким-то образом нейтрализовать*. Зеленая же химия требует получать нужное вещество современным способом так,

чтобы не нанести вред окружающей среде ни при его получении, ни при его использовании.

Другими словами, «Зеленая химия» – химия устойчивого развития земной цивилизации в благоприятной среде. Основа предлагаемого подхода – подбор исходных материалов и создание таких технологий, которые позволяют вообще *исключить использование вредных веществ и появление выброса отходов, небезопасных для окружающей среды*. Предполагаются принципиально новые отношения между химией и окружающей средой, главный девиз которых: *«Помогая – не навреди!»*.

Прежде всего, это касается основ химического производства, в которых происходят существенные изменения.

Во-первых, замена традиционных углеводородных источников энергии экологически приемлемыми – *«зелеными»*: водородная технология; топливные элементы; биодизель; энергосберегающие технологии.

Во-вторых, использование возобновляемых ресурсов: крахмал, целлюлоза, сахар; новые поверхностно-активные вещества; использование биомассы.

В-третьих, «мягкие» химические технологии: микрореакторная техника; микроволновая технология; химия высоких энергий; новые регулирующие устройства; устройства для топливных элементов.

В-четвертых, «мягкие» методы химико-технологического синтеза: микрогетерогенный катализ; гомогенный катализ; ферментативный катализ; альтернативные растворители; новые реагенты; новые принципы технологии очистки стоков.

В свое время великим российским химиком М.В. Ломоносовым высказана мысль: *«широко распространяет химия руки свои в дела человеческие»*. Сегодня эта мысль отражает всеобщность влияния химии на ход развития цивилизации. В современных необычайно возросших масштабах антропогенного химического преобразования веществ необходим учет даже далеких возможных последствий проникновения химии *«в дела человеческие»*.

Химико-экологическое движение «Зеленая химия» возникло не на пустом месте. По мере распространения и развития экологии как защиты окружающей среды из экологической химии стали выделяться работы, направленные на создание безвредных и безопасных производств. По началу к ним можно было отнести любое усовершенствование химических процессов, уменьшающих вред или положительно влияющих на окружающую среду.

«Зеленая химия» возникла на пересечении синтетической химии и химии окружающей среды, существовавших много лет изолированно друг от друга, практически не пересекаясь. Сама по себе «Зеленая химия» не может создать новую технологию, она лишь указывает путь движению современной науки. Данное направление открывает многим областям науки возможности новых направлений развития: создание процессов без использования

токсичных соединений, без побочных продуктов промышленности, предотвращая загрязнения окружающей среды.

«Зеленая химия» является новым способом мышления химиков, а не новой областью химии. «Зеленая химия» ищет решения экологических проблем, создавая безопасные альтернативные технологии, продолжающие отвечать потребностям общества. Она нацелена на предотвращение возникновения загрязнений в самом начале, у источника, то есть прежде чем они возникли.

Как научное направление, «Зеленая химия» возникла в 90-е годы прошлого века. Официально датой ее «рождения» можно считать 1998 год, когда в Нью-Йорке издательством Оксфордского университета была выпущена книга «Зеленая химия: теория и практика». Ее написали Джон С. Уорнер – президент и главный технолог Института «Зеленой химии» Уорнера Бэбкока (Вуберн, Массачусетс) и Поль Т. Анастас – глава Института «Зеленой химии» американского химического общества (Йельский университет). Объединив свои усилия, Дж. С. Уорнер и П.Т. Анастас сформулировали 12 принципов, которыми должны руководствоваться исследователи, работающие в области «Зеленой химии».

Перечислим их в порядке важности для школьного изучения:

1. Химический продукт должен быть таким, чтобы после его использования он не оставался в окружающей среде, а разлагался на безопасные продукты.

2. Методы синтеза надо выбирать таким образом, чтобы все материалы, использованные в процессе, были максимально переведены в конечный продукт.

3. Методы синтеза следует выбирать так, чтобы используемые и синтезируемые вещества были как можно менее вредными для человека и окружающей среды.

4. Создавая новые химические продукты, надо стараться сохранить эффективность работы, достигнутую ранее, при этом токсичность должна уменьшаться.

5. Лучше предотвратить опасные потери, чем перерабатывать и чистить остатки.

6. Вспомогательные вещества при производстве – такие как растворители или разделяющие агенты – лучше не использовать совсем, а если это невозможно, их использование должно быть безвредным.

7. Исходные и расходные материалы должны быть возобновляемыми во всех случаях, когда это технически возможно и экономически выгодно.

8. Где возможно, надо избегать получения промежуточных продуктов (присоединение блокирующих групп в процесс синтеза, создание и снятие защиты и т.д.).

9. Всегда следует отдавать предпочтение каталитическим процессам (по возможности, наиболее селективным).

10. Нужно развивать аналитические методики, чтобы следить в реальном времени за образованием опасных продуктов.

11. Вещества и формы веществ, используемые в химических процессах, нужно выбирать так, чтобы риск химической опасности, включая утечки, взрывы и пожар, были минимальны.

12. Обязательно следует учитывать энергетические затраты и их влияние на окружающую среду и стоимость продукта. Синтез, по возможности, надо проводить при температуре, близкой к окружающей среде, и при атмосферном давлении.

Декан химфака МГУ им. М.В. Ломоносова, академик РАН, профессор В.В. Лунин в соавторстве с Е.С. Локтевой к приведенному списку добавили еще один принцип, призывающий исследователей к отказу от привычного и ориентирующий их на поиски нового.

13. Если вы делаете все так, как привыкли, то и получите то, что обычно получаете.

Если группировать приведенные выше 13 принципов, то можно выделить три основных направления, по которым призывает двигаться зеленая химия.

- Замена традиционных органических растворителей (которые, как правило, получены из нефти).

- Возобновляемые экологически безопасные исходные реагенты (как правило, получающиеся не из нефти).

- Новые методы синтеза с использованием высокоселективных катализаторов.

«Зеленая химия» является новым фундаментальным этапом научно-технического прогресса в XXI веке.

4.2 «Экологизация» современного химического образования

Без широкой пропаганды идей «Зеленой химии» человечество будет исправлять экологические изъяны химической науки и практики весь 21 век. Ведь основа большинства современных химических производств закладывалась еще в середине прошлого века без учета дальних последствий их деятельности. Убеждение исследователя и человека, активно познающего окружающий мир, в необходимости беречь среду обитания начинается с образования. Обладая знаниями, мы можем весьма активно регулировать наши взаимоотношения с окружающим миром. Важно, чтобы эти взаимоотношения оставались взаимовыгодными, чему в значительной степени способствует химическое образование. Необходимым моментом является формирование экологического сознания у школьников. Элементы «Зеленой химии» должны включаться во все учебные курсы химического профиля, но при этом также необходимо вводить специализированное обучение. Более широкое использование устойчивого познания интереса учащихся стимулирует более глубокое познание предмета, способствуя формированию экологического мировоззрения.

В Ноттингемском университете впервые в мире начали читать курс по «Зеленой химии» для студентов-химиков и химиков-технологов последнего года обучения. Старшекурсников учат рассматривать химико-

технологический процесс в целом, а не фрагментарно. Сегодня уже недостаточно, чтобы специалист мог подобрать традиционный или наиболее дешёвый реагент для промышленного синтеза, необходимо держать в уме весь процесс от начала до конца. Первичные источники исходного реагента (добываемые или возобновляемые); как этот реагент получают; атомная эффективность реакции; растворители – их минимизация или использование нетоксичных растворителей; селективность выхода (низкий выход возможен только в случае, если в реакции нет побочных продуктов или если исходное вещество можно использовать повторно); стоимость побочных продуктов может быть настолько высока, что обеспечит жизнеспособность процесса.

В 2006 году на химическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова был открыт Научно-образовательный центр (НОЦ). В его образовательной деятельности:

- подготовка химиков-магистров по программе дисциплины, соответствующей задачам НОЦ;
- создание курса лекций;
- проведение специальных семинаров;
- научные исследования в области катализа на принципах зеленой химии и ряд других мероприятий.

Значительное внимание уделяется проблемам «Зеленой химии» в Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева (РХТУ). Усилиями Президента РХТУ академика РАН П.Д. Саркисова в составе РХТУ создан «Институт химии и устойчивого развития».

В Таганрогском университете на кафедре «Химия и экология» создан Экоцентр. Научно-исследовательская и учебно-методическая работа в нем ведется в двух основных направлениях: «Инженерная экология» и «Общая и химическая экология». При Экоцентре работает воскресная химико-экологическая школа «Зеленая химия» для учащихся с 8-го по 11-й классы. Цель занятий в этой воскресной школе – углубление знаний в области химии, экологии и смежных с ними наук. Для тех школьников, которые собираются стать в дальнейшем профессионалами в области химии и экологии, очень важно приобретение умений в системе профессиональных практикумов, в основе которых лежат методы физико-химического анализа и аналитической химии. Акцент при этом делается на усвоение принципов «Зеленой химии» и приобретение практических навыков их применения. В Астраханском государственном университете (АГУ) открыта новая образовательная программа подготовки магистров по направлению «Зеленая химия». Планируется также проведение летних школ по направлению «Зеленая химия» для школьников и студентов по такому же принципу, как и воскресные школы в Венеции, которая организуется ежегодно, начиная с 1998 года.

В Великобритании Королевское химическое общество создало сеть «Зеленой химии», базирующуюся на химическом факультете Йоркского университета. Она содействует повышению уровня осведомленности в этой области и способствует получению соответствующего образования,

подготовке специалистов по «Зеленой химии» и проведению связанной с ней практической деятельности в промышленности, торговле, университетах и институтах, а также в школах.

На сегодняшний день в мире прослеживаются три перспективных направления развития школьного химического образования в рамках концепции «Зеленая химия – химия в интересах устойчивого развития»:

- 1) вводить принципы концепции в состав элективных курсов;
- 2) упоминать о принципах этой концепции в соответствующих темах школьного курса химии;
- 3) создавать отдельные факультативы по примеру упоминавшихся выше воскресных школ «Воскресные школы – зеленая химия».

Целью школы «Зеленая химия» является повышение уровня грамотности и заинтересованности учеников в области естественных наук, а также формирования связи школьных дисциплин с реальной жизнью.

В результате обучения в школе «Зеленая химия» школьники должны:

- 1) овладеть навыками самостоятельной работы в химической лаборатории;
- 2) находить взаимосвязь между классическими представлениями химии и экологии;
- 3) находить взаимосвязь смежных наук с явлениями, происходящими в повседневной жизни;
- 4) приобрести опыт практической деятельности в различных приложениях химии и экологии;
- 5) узнать об основных направлениях развития технологии в современном обществе.
- б) ознакомиться с современным состоянием окружающей среды, методами контроля ее состояния, а также уменьшения антропогенной нагрузки.

«Зеленая химия» не должна массово преподаваться как предмет, ее следует вводить в другие курсы как методологический подход, позволяющий химикам всех направлений учитывать в своей работе вопросы экологической приемлемости, энергетической и химической эффективности новых методов получения веществ и новых химических технологий.

4.3 Химический эксперимент экологической направленности

В условиях экологизации химического образования школьный химический эксперимент не только становится активным методом изучения окружающей природной среды, формирования и совершенствования знаний в области химии, экологии и охраны природы, но и осуществляет процесс обобщения теоретико-практических знаний и умений.

С помощью обобщающего химического эксперимента экологической направленности можно осуществлять формирование и развитие экологического сознания, субъектной активности, логики познания, интереса к химии и экологии. Применение такого эксперимента делает восприятие учебной информации более эмоциональным, творческим, действенным,

демонстрирует практическую значимость изложенного материала, даёт стимул учащимся для самостоятельного приобретения знаний, повышает их уровень экологической культуры.

Химический эксперимент – неотъемлемая часть обучения химии. В условиях экологизации химического образования роль эксперимента возрастает. Он становится активным методом изучения окружающей природной среды, формирования и совершенствования знаний в области химии, экологии и охраны природы. Под руководством учителя школьники учатся анализировать разнообразные экологические ситуации, прогнозировать функционирование природных систем в условиях антропогенного воздействия, находить решения, направленные на защиту и сохранение среды обитания.

Химический эксперимент экологической направленности, проводимый на уроках химии, помогает раскрыть единство живой и неживой природы, объяснить природные явления и процессы, изучить воздействия веществ на живые организмы и экосистемы, предложить учащимся самостоятельно разработать экологически безопасные технологии производства.

Экологизация эксперимента, запланированного *школьной программой*, осуществляется в трех направлениях:

1) Химическое содержание эксперимента сохраняется, но обязательным элементом становится экологическая чистота проведения опыта, которая достигается либо хорошей герметизацией лабораторного оборудования, либо нейтрализацией или обезвреживанием продуктов реакций, либо заменой опасных для здоровья учащихся реактивов на безопасные.

Демонстрационный опыт 1. Взаимодействие концентрированной азотной кислоты с медью. Опыт представляет опасность из-за продукта реакции – оксида азота (IV) NO_2 – токсичного вещества. Газ NO_2 поражает альвеолярную ткань легких, вызывает расширение сосудов, снижение кровяного давления, повреждение эритроцитов крови, химические некрозы зубной эмали. Опыт демонстрируют с использованием традиционного лабораторного оборудования, дополненного поглотительной склянкой для обезвреживания оксида азота (IV). Склянку заполняют либо раствором щелочи, либо гидрокарбонатом натрия. В качестве поглотителя можно использовать также водный раствор аммиака и карбонат аммония. В этом случае образуется нитрит аммония – нестойкое соединение, которое разлагается с выделением воды и элементарного азота – экологически безвредных веществ.

2) Содержание эксперимента сохраняется, но оно ориентировано на экологическую проблему.

Демонстрационный опыт 1. Действие кислот на карбонаты. В опыте используют скорлупу куриного яйца, на которую действуют раствором соляной кислоты. С помощью известковой или баритовой воды доказывают выделение в реакции углекислого газа. Опыт иллюстрирует факт снижения численности птиц в районах выпадения кислотных дождей.

Демонстрационный опыт 2. Разложение пероксида водорода каталазой крови. Опыт демонстрирует одну из биологических функций железа (каталаза – геминовый фермент, содержащий железо). Обсуждаются причины появления большого числа заболеваний крови, связанных с загрязнением окружающей среды.

3) «Химическое» содержание заменяется на «экологическое» при сохранении смысловой нагрузки эксперимента или тематического раздела курса.

Демонстрационный опыт 1. Изучение pH среды на примере капустного сока. Используем уксус, лимонный сок, томатный или яблочный сок (чистый), дистиллированную воду, соленую воду (в соотношении 3:1), молоко, соду (в соотношении 2:1), красную капусту. Красная капуста содержит два основных вида растительных красителей: антоцианины и флавоноиды. Антоцианины – пигменты красного цвета в сильно кислой среде, синие – в нейтральной, голубые в слабо щелочной среде и бесцветные в сильно щелочной среде. Флавоноиды – пигменты бесцветные в кислой и нейтральной среде, в щелочной среде – желтые. Слабо щелочная среда содержит голубой (антоцианин) и желтый (флавоноид) красители, таким образом, раствор приобретет зеленый цвет. pH различных веществ и цвет среды изменяется незначительно с концентрацией раствора, а также, с возрастом и сортом капусты. Большинство цветов и фруктов содержат антоцианины как пигменты.

Экологизация химического эксперимента невозможна без включения в него исследовательского компонента. Только в этом случае у учащихся формируется широкий спектр практических умений, появляются навыки формулирования проблемы, планирования эксперимента, проведения наблюдений, сбора данных, овладения разнообразными методами и методиками исследования, обработки, анализа и обсуждения результатов, оценки реальной экологической ситуации и прогнозирования последствий применения природозащитных мероприятий.

В настоящее время экологизация химических экспериментов, проводимых для выполнения исследовательских работ учащихся, идет в двух направлениях:

- 1) использование аналитических методов для определения состояния природной среды;
- 2) переработка отходов, образующихся в результате химических реакций (уничтожение веществ, их обезвреживание с последующим помещением во внешнюю среду или повторное использование в учебном процессе).

Исследовательский компонент может быть реализован через систему нетрадиционного химического эксперимента, основу которого составляют:

- 1) моделирование экологических ситуаций, адекватных реально существующим;
- 2) имитация некоторых природных процессов и явлений;
- 3) определение биогенных элементов в биологическом материале;

4) оценка качества сельскохозяйственной продукции.

Экологизация школьного химического эксперимента позволит сделать восприятие теоретического материала более активным, эмоциональным, творческим, будет способствовать формированию у учащихся интереса к химии и экологии.

Лекция 5. Основы планирования химического синтеза

5.1 Цели и задачи научного и промышленного синтеза

5.2 Основные подходы к планированию синтеза

5.3 Факторы, определяющие технологичность и безопасность процесса синтеза; экономические факторы

5.1 Цели и задачи научного и промышленного синтеза

Успех создания и промышленного освоения новой технологии синтетических веществ будет, в первую очередь, зависеть от научной обоснованности выбранного направления исследования и правильности выбора химической схемы синтеза. Синтез разнообразнейших соединений складывается из ограниченного (хотя и большого) числа типовых реакций.

По соотношению целей научный и промышленный синтез существенно различаются. В **научном** синтезе преобладают цели саморазвития синтеза, а также синтез новых классов веществ с известными полезными свойствами. В **промышленном** синтезе важно получение и производство известных веществ с известными полезными свойствами, а также проверка результатов физико-химических и технологических исследований и оптимизация метода синтеза.

Как говорит множество ученых, занимающихся синтезом веществ, цели научного синтеза можно представить следующим образом:

1) *Цель однозначна и бесспорна.*

Ученые ведут синтез известных веществ с известными свойствами (например, уксусная кислота, ДНК, витамины и др.)

2) *Цель однозначна, но не бесспорна.*

Многие годы ученые синтезировали вещества, вырабатываемые живыми организмами, но не представляли их практической значимости. Например, среди множества природных соединений существует обширный класс терпеноиды, биологические функции которых длительное время оставались непонятными, хотя в этот класс входит ряд соединений с несомненной утилитарной значимостью (природный каучук, камфора, ментол, каротины и др.). Считалось, что только профессиональный педантизм химиков заставляет их синтезировать данные вещества. И только в начале 60-х годов XX века все сомнения в полезности и необходимости данных веществ отпали. Выяснилось, что многие из этих веществ выполняют функции гормонов.

3) *Цель бесспорна, но не однозначна: синтез как поиск.*

Например, при создании лекарств с нужными свойствами химики выделяют несколько соединений похожей структуры, но вот о токсичности, побочных воздействиях на организм каждого вещества они не знают и поэтому синтезируют все вещества похожей структуры и изучают каждое.

4) *Синтез как инструмент исследования.*

Есть области, в которых синтез выполняет не служебную роль, а составляет саму суть задачи. Речь идет о встречном синтезе природных соединений или соединений, впервые полученных путем неизвестных ранее химических превращений. В таких случаях наиболее надежным, бесспорным доказательством справедливости определенной аналитическими методами структуры нового соединения является его химический синтез и установление идентичности исследуемого вещества с синтетическим.

Что касается *задач синтеза*, то они, по существу, сходны и в научном, и в промышленном синтезе:

- 1) провести синтез;
- 2) получить продукт, охарактеризовать аналитически его свойства и качество;
- 3) отразить количественно условия, алгоритм и результативность синтеза.

Актуальными задачами химического синтеза на современном этапе являются:

- 1) *Внедрение передовых конкурентоспособных производственных технологий.*
- 2) *Переориентация химии с традиционных, в особенности невозобновляемых, видов сырья на нетрадиционные, наиболее распространенные в природе.*

Например, в настоящее время из глин изготавливают керамические изделия, используемые в машиностроении и по своей прочности не уступающие металлическим.

- 3) *Развитие тонкого органического синтеза и перевод его на рельсы гетерогенного катализа с использованием современных эффективных катализаторов.*

- 4) *Решение энергетической проблемы, актуальность которой постоянно усиливается.*

Необходимо превратить химическую промышленность, потребляющую около 15% всей производимой энергии, в менее энергозатратную отрасль.

В ряде случаев удастся использовать реакции, тепловой эффект которых значительный, лежащие в основе производства многотоннажных продуктов органического синтеза, для получения энергии и химической продукции в одном реакторе. Например, если смесь природного газа и воздуха подавать в реактор на базе дизельного двигателя, соединенного с генератором, трансформирующим механическую энергию двигателя, наряду с образованием синтез-газа (CO и H₂) производится электроэнергия. Это обеспечивает снижение себестоимости продукции.

- 5) *Синтез моторных топлив из альтернативного сырья.*

Перспективным направлением является использование биомассы и растительных отходов. Современные биотехнологии позволяют превращать это сырье в метан, этиловый и бутиловый спирты, синтин и др. На уровне 2000г. вклад биотехнологии для получения топлива в общую энергетическую потребность составлял более 5%.

б) *Промышленное производство искусственных пищевых продуктов из минерального сырья.*

В природе это совершается в процессе фотосинтеза. В Нижегородской области на базе парафина налажено производство белково-витаминного концентрата, добавляемого в корм животных. Любые алканы служат питательной средой для некоторых одноклеточных организмов, вырабатывающих кормовой белок. Современная биотехнология – перспективное направление, обеспечивающее дальнейший прогресс человечества. Развитие промышленной микробиологии и генетической инженерии вызвало широкое применение ферментативного катализа в тонком органическом синтезе, медицине, защите окружающей среды.

7) *Защита окружающей среды.*

Новые схемы химических реакций и процессов, которые разрабатывают во многих лабораториях мира, призваны кардинально сократить влияние на окружающую среду крупнотоннажных химических производств. Химические риски, неизбежно возникающие при использовании агрессивных сред, производственники традиционно пытаются уменьшить. Разработка новых технологий предполагает другую стратегию – вдумчивый отбор исходных материалов и схем процессов, который вообще исключает использование вредных веществ. Если риск будет минимальным, следовательно, нет необходимости контролировать производство.

5.2 Основные подходы к планированию синтеза

Проектирование промышленного производства продукции включает выбор сырья и оптимальной технологии, экологическую безопасность синтеза, утилизацию побочных продуктов, снижение себестоимости продукции и выход с ней на международный рынок. Благодаря этому химическая технология из прикладной области знаний превратилась в науку, способную решать фундаментальные проблемы синтеза новых веществ и промышленного производства материалов.

Общие принципы синтеза – это его рентабельность, безотходность, экологическая безопасность.

Сложилось три основных подхода к планированию синтеза:

- планирование от исходного сырья;
- планирование от целевого продукта или целевой молекулы. Это так называемое ретросинтетическое планирование;
- синтонный синтез.

Планирование от исходного сырья. Этот метод успешно применяется в следующих случаях:

1. Когда структура целевого продукта явно подсказывает из какого сырья его можно получить (обычно речь идет о не слишком многостадийных синтезах).

2. Когда сырьевая база задана условиями производства. В этом случае основной задачей является совершенствование технологии путем выбора реагентов и оптимизации технологических режимов.

3. Когда существует метод синтеза, позволяющий осуществлять последовательно постадийный стерео- и региоселективный синтез.

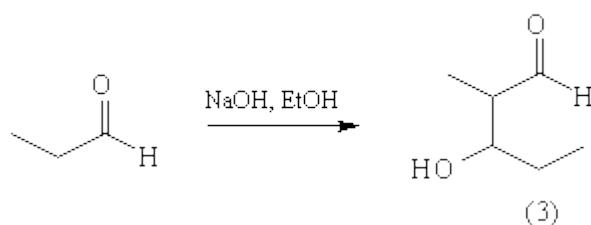
Классический пример решения синтетической задачи этим методом – синтез пептидов с заданной последовательностью аминокислотных остатков. Особо нужно отметить твердофазный (с иммобилизацией субстратов на полимерной матрице) синтез пептидов.

Ретросинтетическое планирование. Основоположником его является американский химик, лауреат Нобелевской премии 1990 г. Илиас Джеймс Кори. Идеи И. Кори были восприняты и развиты многими химиками. Важную роль в популяризации подхода И. Кори сыграли монографии Стюарта Уоррена.

Молекула вещества, которое надо синтезировать, называется целевой молекулой (ТМ). Обычно к данной ТМ можно прийти не одним способом, а несколькими. Поэтому в процессе планирования синтеза приходится анализировать несколько «цепочек синтеза». Выбор оптимального пути синтеза определяется числом стадий, доступностью исходных соединений и реагентов, простотой проведения реакций, легкостью выделения продуктов и их выходами.

В основе ретросинтетического анализа лежит идея постепенного уменьшения молекулярной сложности ТМ. Проводят последовательное упрощение структуры ТМ в соответствии с определенными правилами до тех пор, пока не будет получено доступное соединение, либо такое соединение, способ синтеза которого известен. Это положение поясняют приведенные ниже примеры.

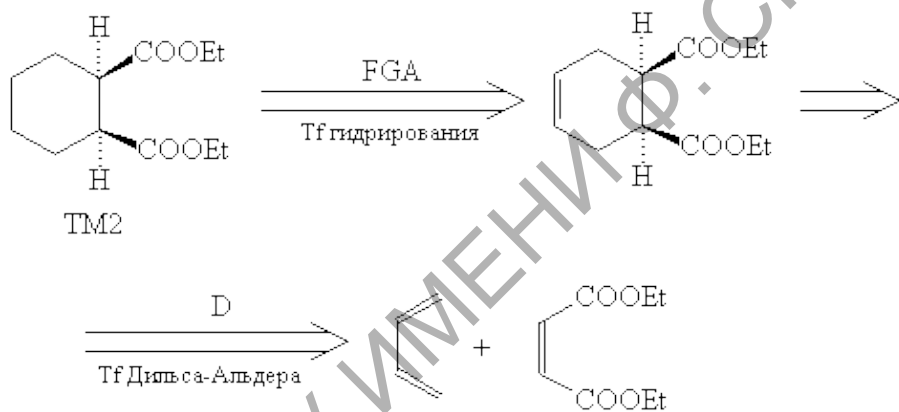
Рассмотрим 3-гидрокси-2-метилпентаналь (3) – продукт альдольной конденсации пропаналя:



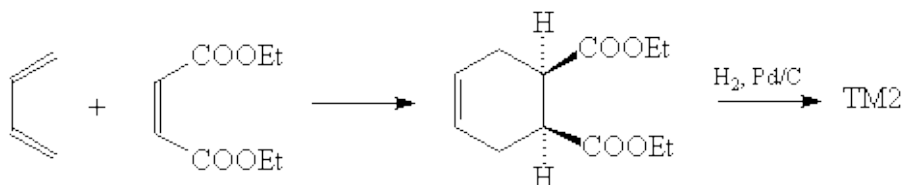
У продукта конденсации молекулярная сложность выше, чем у пропаналя: в молекуле (3) больше атомов, углеродный скелет разветвлен, присутствуют два стереоцентра (асимметрических атома). Если мы зададимся целью спланировать синтез соединения (3), мы *мысленно* проводим реакцию, обратную реакции синтеза. При этом мы расчленим молекулу (3) (назовем ее ТМ1) по центральной связи С-С:



Мысленно проводимые реакции, обратные реакциям синтеза, называются **трансформами (Tf)**. Цель трансформа – уменьшение молекулярной сложности. Трансформ имеет двойное название: по реакции синтеза (в случае TM1 – Tf альдольной конденсации) и по направлению анализа, или характеру трансформа (в случае TM1 – расчленение, **D** – от английского disconnection). Аналогично можно анализировать соединение TM2:



В случае TM2 нам встретились два трансформа: Tf гидрирования, или **FGA** (Functional Group Addition) и Tf Дильса-Альдера, или **D** (расчленение). Такой анализ в направлении «назад», начиная с целевой молекулы, и называется *ретросинтетическим анализом*. Мы шаг за шагом изменяем ТМ в соответствии с известными нам реакциями, пока не придем к доступному соединению. На каждом шаге следует проверять, существует ли *реальная реакция* (в направлении синтеза), соответствующая данному трансформу. После того, как проведен анализ, можно написать схему синтеза:



Таким образом, в процессе ретросинтетического анализа молекула ТМ превращается в свой синтетический предшественник с помощью трансформа. Этот предшественник, в свою очередь, становится предметом анализа и так далее – до получения доступного исходного соединения. Эта процедура может повторяться многократно, пока не будет достигнут желаемый результат (доступное соединение). Так, даже для анализа не очень сложного соединения TM3 приходится применить 6 трансформов. Поскольку к одному

и тому же соединению можно прийти различными синтетическими путями, в общем случае анализ данной ТМ разветвляется. Допустим, первое расчленение ТМ может быть проведено пятью различными способами (рис. 5.1):

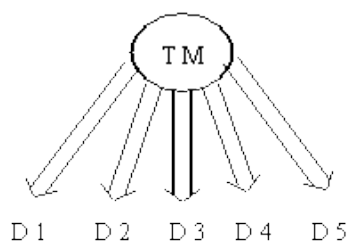


Рис. 5.1 Первое расчленение целевой молекулы ТМ

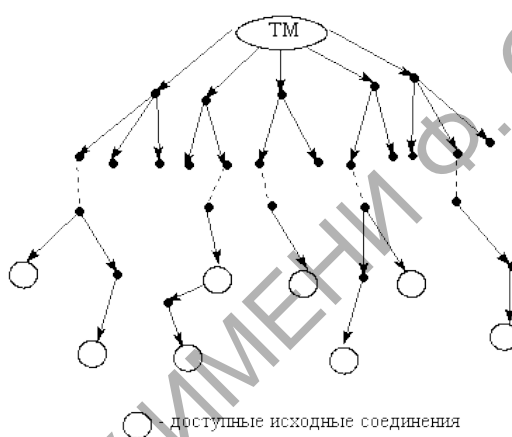


Рис. 5.2 Дерево синтеза

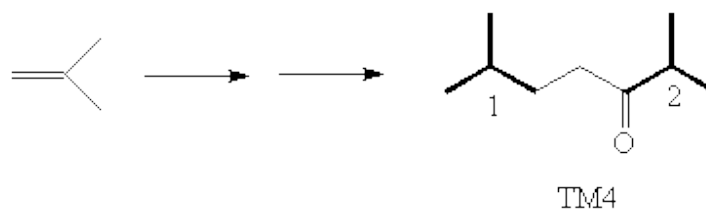
Полученные пять вариантов разбиения молекулы анализируются далее. При этом общее число «ветвей» анализа возрастает. Эта процедура на каждой из ветвей повторяется до тех пор, пока не получится известное исходное соединение. Часть ветвей приходится отбросить, т.к. их продолжение приводит к усложнению синтеза. В результате получается «дерево синтетических интермедиатов» или «дерево синтеза» (рис. 5.2):

Следует уточнить понятие «расчленение», широко используемое в ретросинтетическом анализе. Термин «расчленение» означает *мысленно проводимый разрыв связей, дающий последовательно более простые молекулы-предшественники, но всегда таким путем, чтобы эти связи могли быть вновь созданы известными или разумными химическими реакциями.*

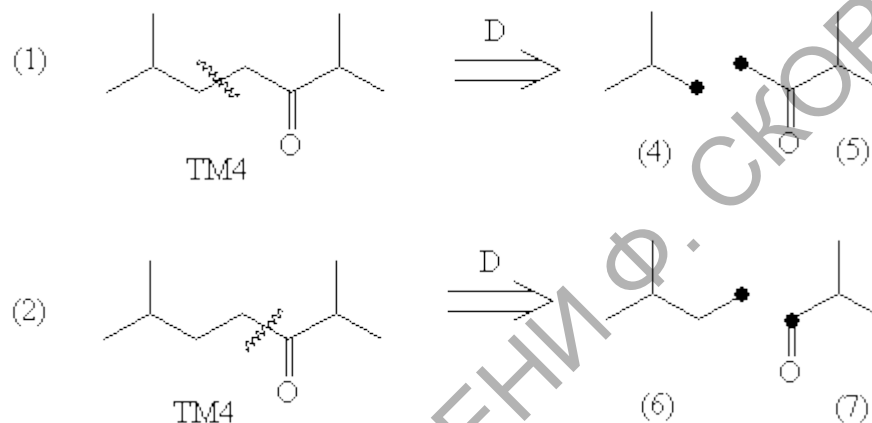
Существует два подхода к планированию синтеза:

1. Синтез данной ТМ из известного, заданного соединения.
2. Синтез данной ТМ при неопределенности исходного соединения.

Допустим, предстоит спланировать синтез ТМ4, исходя из 2-метилпропена.



В TM4 находят структурный фрагмент 2-метилпропена в двух местах (выделенные связи): 1 и 2. В соответствии с этим проводят расчленение связей С-С двумя путями:

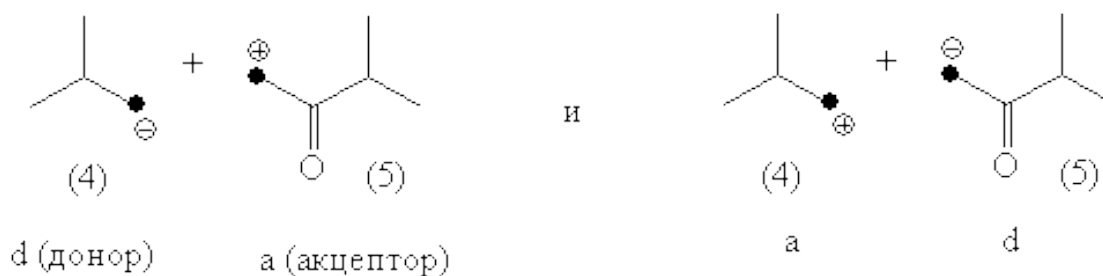


Уменьшают молекулярную сложность, проведя расчленения: каждый из полученных фрагментов (4)-(7) проще, чем TM4. Однако эта процедура мало что дала сама по себе, т.к. пока не видно *реальных реагентов*, которые соответствуют полученным «осколкам» молекулы. Теперь необходимо принять два допущения:

1. Связь, которую мы разрываем, должна создаваться малой последовательностью реакций, а лучше – *одной реакцией*.

2. Разорванные нами связи должны создаваться реакциями, включающими *ионные* интермедиаты (в редких случаях – рекомбинацией радикальных частиц).

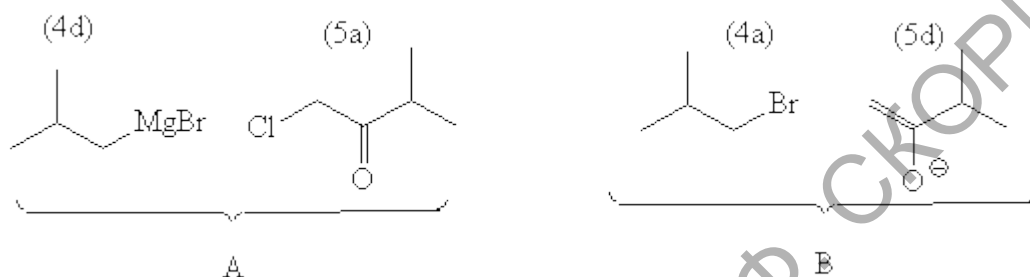
В соответствии с этим припишем заряды продуктам расчленений (4)-(7). Для (4) и (5) возможны два варианта:



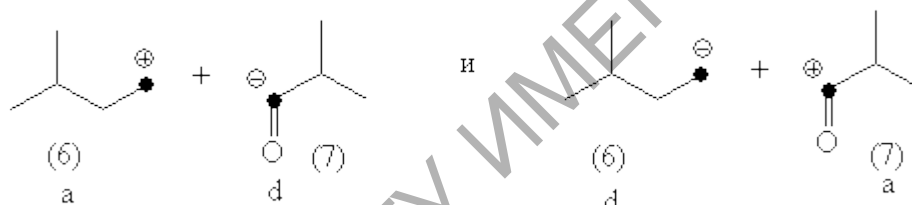
Полученные при этом частицы (4d), (5a), (4a) и (5d) называются синтонами.

Идеализированный фрагмент (катион, анион, радикал, карбен), возникающий в результате трансформации расчленения (D), называется синтоном.

Синтон может быть реальным участником реакции, а может быть виртуальной частицей, не образующейся в ходе синтеза (некоторые химики под синтоном понимают какой-либо полезный для синтеза реагент, что неверно). Одна из задач ретросинтетического анализа – найти реальные реагенты, соответствующие синтонам. Полученным синтонам соответствуют следующие реагенты:



При другом разбиении TM4 получаются следующие синтоны:



Вариант А лучше исключить из рассмотрения, поскольку взаимодействие магнийорганического соединения с хлоркетонем осложнится образованием эпоксида. Остальные варианты (B-D) вполне реализуемы практически.

Теперь можно сформулировать принципы подхода к планированию синтеза из заданного исходного соединения:

1. Определить положение остова исходного соединения в ТМ.
2. Провести расчленение связи, которая дает максимальное упрощение структуры. Лучше всего разбить молекулу на два крупных «осколка».
3. Приписать продуктам расчленения заряды – при этом получатся синтоны.
4. Найти реагенты, соответствующие этим синтонам.
5. Выбрать наилучшую комбинацию синтонов с учетом соответствующих им реагентов.
6. Повторить процедуру до тех пор, пока не будут найдены способы построения всех интересующих С-С связей.
7. Написать схему синтеза.

Способ изображения схемы синтеза сводится к следующему:

- 1) в схеме синтеза показывают только исходное вещество и основной продукт превращения, соединенные стрелкой;
- 2) реагенты, катализаторы пишутся в схеме над стрелкой;
- 3) условия проведения реакции и выход целевого продукта пишутся в схеме под стрелкой (комнатная температура и атмосферное давление не указываются).

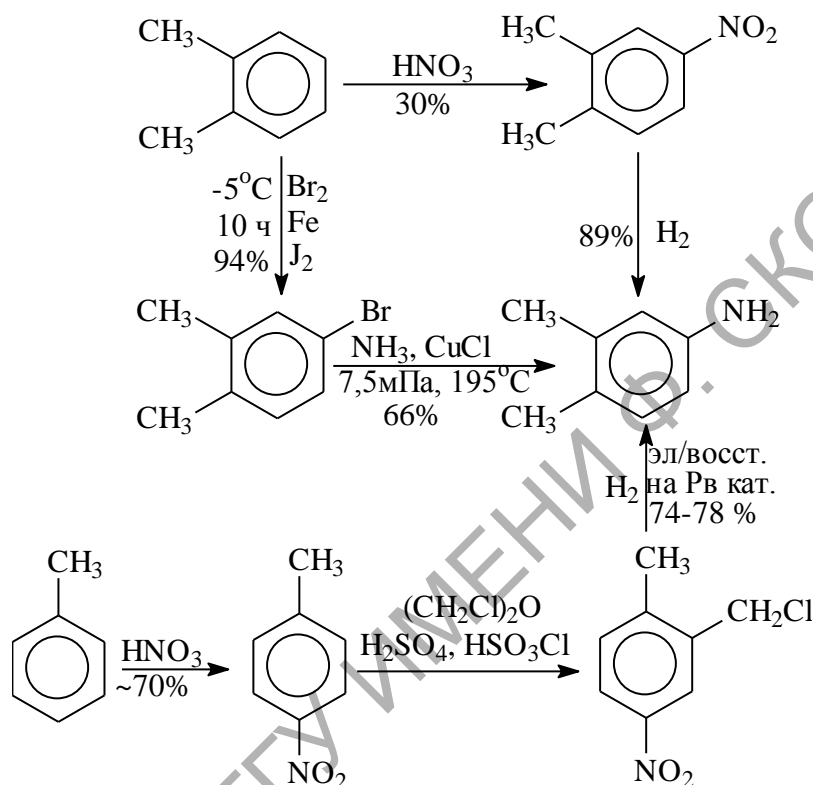


Рис. 5.3 Схема синтеза 3,4-диметиламинобензола

Для иллюстрации на рисунке 5.3 приводится схематическое изображение трех возможных способов синтеза 3,4-диметиламинобензола (промежуточного продукта в синтезе рибофлавина). Рассмотренный пример является частным случаем планирования синтеза от целевого продукта.

Сравнение этих схем даже при неполных данных позволяет предположить, что первый метод должен быть малоэффективным, так как уже на первой стадии выход нужного нитроизомера мал, а следовательно, потребуется разделение и очистка изомеров. Из оставшихся двух методов, вероятно, предпочтителен второй (бromирование *o*-ксилола и аминирование бромксилола), так как для осуществления третьего метода потребуется синтез дихлорметилового эфира из параформа. Кроме того, использование в третьем методе хлорсульфоновой кислоты и электролитического восстановления на свинцовом катоде нетехнологично.

Очевидно, что приведенный пример является предельно простым. В общем же случае при многостадийном синтезе число возможных вариантов будет очень велико. Следует, однако, заметить, что ограничения, накладываемые на промышленный метод синтеза, являются достаточно

жесткими и, вследствие этого, большинство вариантов могут быть отвергнуты сразу как неперспективные. Кроме того, использование компьютерной техники, в память которой заложены известные методы синтеза наиболее часто встречающихся соединений, значительно облегчит задачу исследователя. Такие «банки данных» имеются, и составление их не представляет большой сложности.

Разработка конкурентных схем синтеза целевого продукта начинается с информационного поиска. Кроме описанных методов синтеза целевого продукта следует попытаться предложить новые, обладающие каким-либо существенным преимуществом по сравнению с известными. Это имеет большое значение для последующей патентной защиты метода получения целевого продукта.

5.3 Факторы, определяющие технологичность и безопасность процесса синтеза; экономические факторы

Для количественной оценки результативности выбранной схемы синтеза необходимы определенные критерии. Это, прежде всего, выход продукта на каждой операции и селективность процесса.

Поскольку почти каждая химическая структура может быть получена не одним, а несколькими способами, планирование синтеза является сложной задачей, решение которой требует от химика-технолога определенных знаний и навыков. При этом, поскольку конечной целью является разработка промышленной технологии, уже на первых этапах работы необходимо учитывать возможные требования производства. При сравнении конкурентных схем синтеза следует хотя бы приблизительно оценить факторы, определяющие выбор предпочтительной схемы синтеза. Эти факторы делятся на три группы.

I. Факторы, определяющие технологичность процесса:

- 1) число и продолжительность стадий;
- 2) селективность и постадийные выходы промежуточных и целевого продуктов;
- 3) качество и стабильность при хранении промежуточных и целевого продуктов;
- 4) возможность полного химического и технического контроля;
- 5) сложность используемого оборудования;
- 6) температурный режим и энергоемкость процессов;
- 7) количество и возможность переработки отходов;
- 8) возможность механизации и автоматизации процессов;
- 9) возможность регенерации растворителей и других видов сырья.

II. Экономические факторы:

- 1) доступность и стоимость сырья и материалов;
- 2) материальный индекс производства;
- 3) трудоемкость процессов;

- 4) возможная стоимость оборудования и эксплуатационные затраты;
- 5) возможность реализации продукции на рынке;
- 6) патентная чистота;
- 7) возможность патентной защиты и продажи лицензий;
- 8) возможность экспорта продукции;
- 9) возможный масштаб производства;
- 10) реальный масштаб производства;
- 11) источники сырья и вспомогательных материалов;
- 12) гарантированный спрос на продукцию;
- 13) место строительства;
- 14) рыночная ситуация;
- 15) вид технологии – непрерывная или периодическая.

III. Факторы, определяющие безопасность (в т.ч. экологическую):

- 1) токсичность, взрыво- и пожароопасность используемых веществ, вопросы охраны труда;
- 2) состав сточных вод и выбросов в атмосферу, вопросы охраны окружающей среды;
- 3) устойчивость и управляемость процессов;
- 4) надежность средств регулирования и механизации процессов;
- 5) сложность обеспечения безопасности.

Нужно помнить, что каждое из вышеперечисленных требований имеет свою внутреннюю структуру и разные варианты решений. Так, например, из различных вариантов синтеза, дающих равный выход конечного продукта, предпочтительнее тот, в котором большие выходы достигаются на более поздних стадиях. По мере продвижения стоимость промежуточных продуктов возрастает, а вместе с этим растет и цена потерь.

Лекция 6. Физико-химические основы и методы синтеза химических соединений

6.1 Оценка возможности протекания химической реакции в заданном направлении. Определение направления окислительно-восстановительных реакций на основе электродных потенциалов

6.2 Учет кинетических и термодинамических факторов в синтезе химических соединений. Расчет констант равновесия по термодинамическим данным

6.3 Расчет материального баланса синтеза

6.1 Оценка возможности протекания химической реакции в заданном направлении. Определение направления окислительно-восстановительных реакций на основе электродных потенциалов

Любая самопроизвольно протекающая реакция управляется двумя тенденциями.

Первая тенденция – стремление системы к уменьшению внутренней энергии, т.е. к образованию соединений с более прочными химическими связями и более прочными межмолекулярными взаимодействиями. Эта тенденция отражается двумя термодинамическими функциями: внутренняя энергия при постоянном объеме (U) и внутренняя энергия при постоянном давлении (энтальпийный фактор H).

Для синтеза, с которым сталкиваются на производстве, наиболее важны процессы при постоянном давлении, важен энтальпийный фактор. При самопроизвольном протекании реакции система стремится к уменьшению значения энтальпии.

Вторая тенденция – обусловлена стремлением к достижению наиболее вероятностного состояния. Эта тенденция выражается энтропийным фактором (S).

Суммарное действие двух тенденций для реакций при постоянном давлении и температуре отражается изобарно-изотермическим потенциалом, или свободной энергией, или энергией Гиббса (G).

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0 \quad (6.1)$$

где T – температура в К.

Расчет ΔG позволяет решить две задачи:

- 1) возможность протекания процесса,
- 2) направление процесса в данных условиях.

Если $\Delta G < 0$, то реакция будет протекать слева направо, если $\Delta G > 0$, то реакция будет протекать справа налево и для $\Delta G = 0$ будет характерно состояние химического равновесия. Расчет идет в стандартных условиях: стандартная концентрация для растворов $C = 1$ моль/л, стандартное парциальное давление для газов $p = 1$ моль/л. В справочниках данные приводятся для веществ количеством 1 моль находящихся в стандартных условиях. Изменение энтальпии и энергии Гиббса для простых веществ равно нулю.

Расчет для энтальпии и энтропии проводят по следующим формулам:

$$\Delta H_{x.p.} = \sum(n\Delta H_{298}^0)_{f, \text{продуктов}} - \sum(n\Delta H_{298}^0)_{f, \text{исходных в-в}} \quad (6.2)$$

$$\Delta S_{x.p.} = \sum(nS_{298}^0)_{\text{продуктов р-ции}} - \sum(nS_{298}^0)_{\text{исходных в-в}} \quad (6.3)$$

Размерность ΔH и ΔG – кДж/моль, размерность ΔS – Дж/моль·К.

Эмпирическое правило: Если $\Delta G < -40$ кДж, то процесс в принципе осуществим в любых условиях, а не только в стандартных. Если $\Delta G > 80$ кДж, то реакцию трудно осуществить в стандартных условиях, возможно протекание только при высоких температурах, или, если в процессах участвуют газы, реакцию можно провести, удаляя газы из зоны реакции.

Влияние температуры. Если знаки ΔH и ΔS неодинаковы ($\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$ или наоборот) то направление реакции не зависит от температуры и всегда идет в каком-то одном направлении. Если знаки ΔH и ΔS одинаковы, то направление процесса изменяется с изменением температуры. При изменении направления протекания процесса система проходит состояние равновесия, при котором $\Delta G = 0$, $\Delta H = T\Delta S$ и, значит, можно определить температуру смены направления:

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S}. \quad (6.4)$$

Процесс проводят при температуре, большей, чем рассчитанная по формуле (6.4).

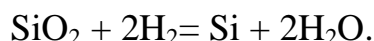
Влияние концентрации (для газов парциального давления) реагентов на направление процесса. Если концентрация или парциальное давление не равны 1, то $\Delta G \neq \Delta G^0$ при стандартном давлении и той же температуре. Тогда для расчета используется изотерма Вант-Гоффа:

$$\Delta G_{\text{реальное}} = \Delta G^0 + \ln \frac{[\text{продукт.}]^n \cdot [\text{продукт.}]^m}{[\text{исходн.}]^a \cdot [\text{исходн.}]^b}. \quad (6.5)$$

где m , n , a , b – стехиометрические коэффициенты в уравнении химической реакции.

Если реакция при стандартных условиях идет в обратном направлении ($\Delta G > 0$), но необходимо, чтобы процесс пошел в прямом направлении ($\Delta G_{\text{реальное}} < 0$), тогда второе слагаемое в формуле (6.5) должно быть меньше нуля ($\ln \frac{[\text{продукт.}]^n \cdot [\text{продукт.}]^m}{[\text{исходн.}]^a \cdot [\text{исходн.}]^b} < 0$) и величина этого слагаемого должна превосходить величину ΔG^0 . Второе слагаемое имеет отрицательное значение если у дроби высокое значение числителя, в этом случае из величины ΔG^0 вычитается высокое по абсолютной величине значение. Таким образом, чем меньше дробь, тем больше по абсолютному значению второе слагаемое.

Например, для реакции получения кремния при восстановлении водородом:



Константа равновесия реакции составляет $K_p = 10^{-5}$, выразим константу равновесия через равновесные концентрации:

$$K_p = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{H}_2]^2} \leq 10^{-5}.$$

Следовательно, давление паров воды в 100000 раз меньше парциального давления водорода. Получается, что пропускаемый под высоким давлением поток водорода уносит пары воды. Это невыгодно из-за перерасхода водорода.

Если продукты реакции быстро удаляются из реакционной смеси, это способствует протеканию реакции в нужном направлении даже при большом положительном значении энергии Гиббса.

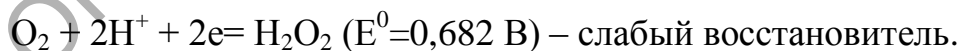
Уравнение изотермы Вант-Гоффа объясняет с позиции термодинамики известное со школы правило протекания ионных уравнений (образование осадка, газа и т. д.). Уравнение изотермы Вант-Гоффа справедливо для любых равновесных процессов.

Таким образом, фактор соотношения концентраций играет определенную роль если в процессе участвуют газообразные, плохо растворимые или связывающиеся в устойчивые комплексы вещества. Если этого нет, то работает приведенное выше эмпирическое правило.

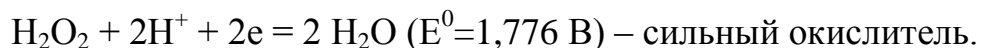
Определение направления окислительно-восстановительных реакций на основе электродных потенциалов. Окислительно-восстановительные потенциалы (ОВП) – количественная характеристика окислительно-восстановительных свойств веществ с количественной стороны.

Все современные справочники дают значения потенциалов (E или φ) только для полуреакций восстановления (переход электронов от окисленной формы к восстановленной), окисленная форма дается слева. Если нужно найти ОВП для окисления, то мысленно представляют реакцию, идущую в обратном направлении.

Например, необходимо количественно охарактеризовать восстановительные свойства пероксида водорода в кислой среде. Для характеристики восстановительных свойств находим в таблице в справочнике физико-химических величин полуреакцию для пероксида водорода:



Пероксид в роли окислителя стоит в левой части:



Большое значение имеют для величины окислительно-восстановительного потенциала ионы, связанные с металлами. Металлическое золото – слабый восстановитель ($E^0=1,498 \text{ В}$), но ион $[\text{Au}(\text{CN})_2]^+$ – сильный восстановитель и легко окисляется кислородом воздуха.

Электродный потенциал характеризует всю совокупность участников полуреакции, а не только одного иона. Все табличные значения потенциалов характерны для водной среды и в стандартных условиях. Но если

окислительно-восстановительная реакция протекает в условиях, отличных от стандартных, расчет ведут по уравнению Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{окислен.форма}]^a}{[\text{восстановлен.форма}]^b} = \\ = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{окислен.форма}]^a}{[\text{восстановлен.форма}]^b}, \quad (6.6)$$

где F – число Фарадея, $F = 96\,500$ Кл/моль,

E^0 – стандартный окислительно-восстановительный потенциал,

a и b – коэффициенты в уравнениях перед веществами,

n – число электронов, участвующих в реакции,

R – универсальная газовая постоянная,

T – температура, К.

Для более точных расчетов используют не концентрации, а активности ионов.

Влияние температуры. Казалось бы, чем выше температура, тем больше значение потенциала. Но в большинстве случаев потенциалы при изменении температуры меняются незначительно.

Влияние концентрации. Из уравнения Нернста следует, что увеличение реального окислительно-восстановительного потенциала увеличивается с ростом концентрации окисленной формы и снижением концентрации восстановленной.

Так как значения концентраций стоят в формуле Нернста под знаком логарифма, существенные изменения окислительно-восстановительных потенциалов при изменении концентрации участников полуреакций возможны в двух случаях:

1) Если концентрация вещества в водном растворе меняется в 10^9 раз. Это наблюдается при выделении газа, выпадении в осадок окисленной или восстановленной формы, при образовании стойких комплексных соединений.

2) Если в уравнении перед окисленной или восстановленной формами стоит высокий коэффициент, который в уравнении Нернста становится показателем степени.

Определение направления ОВР на основе электродных потенциалов. Электродвижущая сила процесса (ЭДС) рассчитывается по формуле:

$$\Delta E = E_{\text{окис}} - E_{\text{восстан}} \quad (6.7)$$

где $E_{\text{окис}}$ – потенциал окислителя,

$E_{\text{восстан}}$ – потенциал восстановителя.

ЭДС связана с энергией Гиббса по следующей формуле:

$$\Delta G = -nF\Delta E, \quad (6.8)$$

где n – число электронов, участвующих в процессе,
 F – число Фарадея.

Если $\Delta G < 0$, то $\Delta E > 0$ и реакция идет слева направо, следовательно, $E_{\text{окис}} > E_{\text{восстан}}$, тогда реакция идет в прямом направлении.

6.2 Учет кинетических и термодинамических факторов в синтезе химических соединений

Термодинамически выгодные реакции протекают в направлении уменьшения свободной энергии системы: $\Delta G < 0$. Это означает, что продукты реакции должны быть более стабильными, чем исходные вещества. *Стабильность* – термодинамическое понятие, характеризующее уровень внутренней энергии вещества. Более стабильными являются соединения с более прочными связями и (или) меньшей упорядоченностью структуры.

В обычных условиях спонтанный переход менее стабильных соединений в более стабильные, как правило, не происходит. Для того чтобы реакция началась, необходима энергия активации, обеспечивающая ослабление связей и преодоление пространственных препятствий при подходе реагента к реакционному центру. Состояние системы, при котором ее энергия достаточна для спонтанного протекания реакции, называется *переходным состоянием*, или *активированным комплексом*.

Любая реакция реализуется путем столкновения активных реагирующих частиц, т.е. таких, которые имеют энергию, не меньшую энергии активации данной реакции (рис. 6.1). Координата реакции – это наиболее энергетически выгодный путь превращения исходных веществ в продукты.

Чем выше энергия активации, тем ниже вероятность протекания процесса. Поскольку скорость реакции определяется числом элементарных актов взаимодействия в единицу времени, меньшей вероятности соответствует меньшая скорость реакции. Любая последовательность событий проходит со скоростью, не превышающей скорость самого медленного из них. Поэтому скорость многостадийной реакции определяется самой медленной стадией, имеющей наибольшую энергию активации. Эта стадия называется *ключевой*, или *лимитирующей*, или *скоростью-определяющей*. Из нескольких возможных реакций при низкой температуре протекает та реакция, которая имеет меньшую энергию активации. Реакция с большей энергией активации может осуществляться только при более высоких температурах. Превращение исходных веществ в конечные продукты реакции осуществляется через переходное состояние, или активированный комплекс, обозначенный на рисунке 6.1 как C , ему соответствует максимум энергии. Для того чтобы вызвать даже экзотермическую реакцию, необходимо реагирующим частицам первоначально сообщить некоторую энергию E_a . Энергия активации тем меньше, чем стабильнее переходное состояние. Его стабильность, в свою

очередь, тем выше, чем сильнее проявляется сопряжение (делокализация электронной плотности).

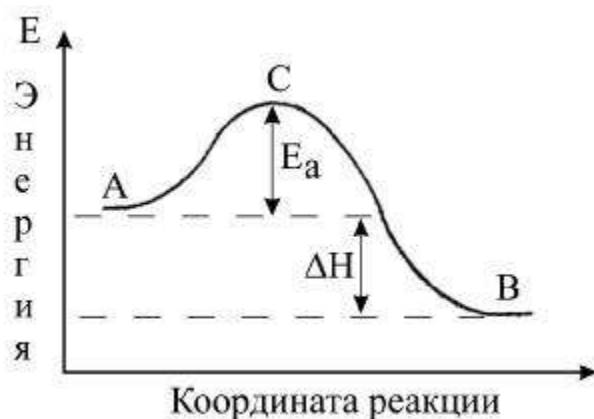


Рис. 6.1 Энергетическая диаграмма реакции

A – исходные вещества; E_a – энергия активации или энергетический барьер реакции; *B* – продукты реакции; ΔH – изменение энтальпии (тепловой эффект реакции); *C* – переходное состояние или активированный комплекс.

Из-за энергетического барьера многие реакции, имеющие $\Delta G < 0$, могут вообще не протекать. Важным условием протекания реакций является ориентация молекул в момент столкновения, что характеризуется энтропией активации ΔS_a .

Зависимость скорости реакции от температуры, энергии активации и энтропии активации определяется следующим уравнением:

$$k = Z e^{\frac{-E_a}{RT}} e^{\frac{\Delta S_a}{R}}, \quad (6.9)$$

где k – константа скорости,

Z – число столкновений между молекулами в секунду,

e – основание натуральных логарифмов,

ΔS_a – энтропия активации,

E_a – энергия активации.

Скоростью процессов можно управлять, изменяя условия их проведения: температуру, растворитель, концентрацию реагентов, присутствие катализатора (внешние факторы). Но даже в одинаковых условиях различные по структуре субстраты реагируют с разной скоростью, т.е. имеют различную *реакционную способность*. Большое внимание условиям проведения реакции уделяют при синтезе органических веществ, так как при протекании процесса конкурирует несколько механизмов реакции с образованием как целевых, так и побочных продуктов. *Реакции идут через наиболее стабильные промежуточные частицы.*

Механизм реакции – описание хода реакции, пути превращения исходных веществ в конечные продукты.

Для описания механизма реакции необходимо указать:

- 1) характер разрыва связей;
- 2) число элементарных стадий процесса и их скорости;
- 3) тип и относительную стабильность промежуточных продуктов реакции;
- 4) число частиц, участвующих в самой медленной стадии.

Реакционная способность, характеризующая активность вещества, является кинетическим понятием. Она определяется энергией активации ключевой стадии конкретной реакции в данных условиях. Количественной мерой реакционной способности веществ считают относительные константы скоростей в ряде реакций.

Стабильность – термодинамическое понятие, характеризующее уровень внутренней энергии вещества. Однозначного соответствия между кинетической характеристикой вещества (реакционной способности) и его термодинамической характеристикой (стабильностью) не существует: вещество может быть термодинамически стабильным, но иметь высокую реакционную способность по отношению к другому веществу в определенных условиях.

Какой из факторов – термодинамический или кинетический – более важен в определении направления процессов?

Рассмотрим случай, представленный на рисунке 6.2. Исходная система может реагировать двумя путями: путь I приводит к более стабильным продуктам, но через более высокий энергетический барьер. Путь II ведет к менее стабильным веществам, но требует меньшей энергии активации. По какому из этих путей будет преимущественно протекать реакция? Если реакции необратимы, то при обычных температурах будет преобладать реакция с меньшей энергией активации. Она проходит с большей скоростью, и за данный отрезок времени большая часть исходных веществ превращается в конечные продукты II. Этот случай называют кинетически контролируемым, а о реакции говорят, что она подчиняется кинетическому контролю: фактор скорости здесь важнее.

При высоких температурах увеличивается вероятность протекания реакции по пути I с более высоким энергетическим барьером. Если же реакции I и II обратимы, или реакция II может непосредственно превращаться в более стабильный конечный продукт I, а длительность реакции достаточна для установления равновесия, то в продуктах реакции будет преобладать более стабильное вещество I. Реакция подчиняется термодинамическому контролю и в данном случае важнее термодинамический фактор.

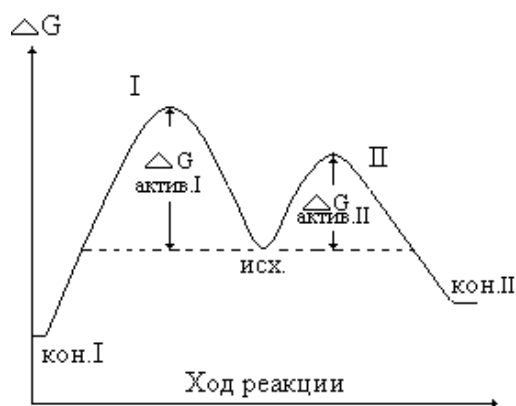


Рис. 6.2 Энергетическая диаграмма протекания химических процессов

Например, сульфирование нафталина при 60°C приводит к образованию α -нафталинсульфоокислоте через более выгодное, чем для β -замещения, переходное состояние (меньшая энергия активации, кинетический контроль). При 160°C основным продуктом становится β -нафталинсульфоокислота (термодинамический контроль). Важно подчеркнуть, что реакция сульфирования – *обратима*. Нитрование и галогенирование нафталина проходят преимущественно по α -положению даже при высокой температуре, т.к. они необратимы, управляются кинетически.

Направление протекания термодинамически контролируемых реакций можно предсказать, рассчитав свободную энергию образования возможных конечных продуктов реакции ΔG или же качественно оценив их термодинамическую стабильность.

Как предсказать направления кинетически контролируемых реакций? Ведь для этого нужно знать величину энергии активации. Существуют расчетные методы определения энергии активации, но математический аппарат таких расчетов сложен и используется, в основном, в теоретических работах. Можно ли дать хотя бы примерную оценку величине энергии активации, не прибегая к расчётам?

Один из подходов к решению этой проблемы основан на следующих рассуждениях:

1) Энергия активации характеризует уровень свободной энергии переходного состояния (точки максимума), т.е. термодинамическую стабильность переходного состояния.

2) Переходное состояние имеет практически нулевое время жизни, структуру его нельзя изучить экспериментальными методами. В качестве модели переходного состояния двухстадийных реакций принимается промежуточный продукт реакции (интермедиат), близкий по структуре и энергии к переходному состоянию.

3) Структура важнейших промежуточных частиц и факторы, влияющие на их стабильность, известны достаточно хорошо и легко предсказываются на основе простейших теоретических представлений.

Таким образом, кинетический подход к определению направлений реакций можно в первом приближении свести к оценке термодинамической

стабильности активных промежуточных частиц (карбокатионов, карбоанионов, свободных радикалов), возникающих на ключевой стадии многостадийных реакций.

Расчет константы равновесия по термодинамическим данным. Для синтеза большое значение имеет степень превращения исходных веществ в продукты (глубина протекания процесса). Она связана с константой равновесия: чем больше константа равновесия, тем глубже идет процесс.

Величину константы равновесия рассчитывают через выражения закона действующих масс для процесса



по следующей формуле:

$$K_{\text{равн}} = \frac{[AB]^n}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (6.10)$$

Также расчет можно проводить через ΔG :

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_{\text{равн}} = -2,303 \cdot 8,314 \lg K_{\text{равн}} \quad (6.11)$$

Правая часть уравнения зависит только от температуры. Следовательно, левая часть также является постоянной величиной при постоянной температуре. Как известно, в состоянии равновесия $\Delta G=0$, отсюда:

$$\lg K_{\text{равн}} = \frac{-\Delta G}{19,147 \cdot T} \quad (6.12)$$

Из последней формулы видна независимость константы равновесия ($K_{\text{равн}}$) от концентрации и давления. Если $\Delta G < 0$, то $\lg K_{\text{равн}} > 0$, $K_{\text{равн}} > 1$.

Эмпирическое правило: Если $K_{\text{равн}} > 10^7$, реакция идет в прямом направлении и доходит до конца, если $K_{\text{равн}} < 10^{-7}$ процесс практически не идет. Если процесс находится в состоянии равновесия, то соблюдается условие: $10^{-7} < K_{\text{равн}} < 10^7$.

С помощью изменения энергии Гиббса (ΔG) можно исследовать:

- 1) силу кислот и оснований по константе диссоциации;
- 2) устойчивость комплекса по константе нестойкости;
- 3) ПР (произведение растворимости).

6.3 Расчет материального баланса синтеза

Отклонения от соотношений реагентов, предлагаемых методикой, могут вызвать нежелательные побочные реакции, изменить скорость процесса, затруднить выделение и очистку продуктов. Одна из основных целей расчета – выявление *мольных соотношений* реагентов, рекомендуемых методикой. Только зная соотношение количеств вещества, определив избыточные

реагенты, можно осознанно проводить все операции синтеза, контролировать правильность загрузки и остальных расчетов синтеза.

Алгоритм проведения расчетов синтеза.

1. Определение стехиометрических соотношений реагентов: учитывают коэффициенты, которые обозначают мольные соотношения веществ в уравнении.

2. Определение количества вещества всех участников химического процесса, рекомендуемых методикой синтеза.

3. Определение избытка реагентов. Сравнить соотношения количества вещества по методике с данными стехиометрических соотношений (по уравнению реакции). Рассчитать избыток.

4. Расчет количества вещества по заданию с учетом методики получения вещества: внести изменение в значения количества вещества по заданию с учетом выявленного избытка.

5. Расчет загрузки: привести количества веществ в удобные для измерения значения (массу, объем).

Рассмотрим расчет синтеза на примере *получения иодида калия при взаимодействии иодида железа с раствором карбоната калия.*



В колбу емкостью 250 мл вносят 9,5 г железных опилок с массовой долей примеси 15%, 50 мл воды и прибавляют 25 г иода. Смесь слегка нагревают до полного растворения иода; раствор имеет темно-желтый или зеленый цвет. Слитую с избытка железных опилок жидкость нагревают до кипения, вливают в кипящую жидкость раствор технического карбоната калия, полученного растворением 17 г вещества (K_2CO_3) в 50 мл воды. Полученную густую смесь переливают в фарфоровую чашку и нагревают дальше. По мере осаждения Fe_3O_4 эта смесь становится жидкой. Жидкость фильтруют, отфильтрованная проба должна быть бесцветной и не содержать железа (проба раствора с NH_4OH не должна давать бурого осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$). В противном случае к раствору добавляют еще немного K_2CO_3 . Смесь фильтруют, осадок Fe_3O_4 промывают, соединяя промывные воды с фильтратом. Фильтрат нагревают до сильного кипения, снова фильтруют, упаривают до образования кристаллической пленки и медленно кристаллизуют (сначала в теплом месте, затем на холоде). Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и промывают малым количеством ледяной воды. Промывные воды соединяют с маточным раствором и упаривают до получения кристаллов. *Выход 25–30 г, 75–90 % (по иоду).* Получить по этой методике 4 г иодида калия.

1. По заданию $n(\text{KI}) = \frac{4}{166} = 0,024$ (моль).

2. По условию массовая доля железа 85,0 % (примеси 15%).

$$m(\text{Fe}) \text{ чистого} = 9,5 \cdot 0,85 = 8,1 \text{ (г)},$$

$$n(\text{Fe}) = \frac{8,1}{56} = 0,145 \text{ (моль)},$$

$$n(\text{I}_2) = \frac{25}{254} \approx 0,1 \text{ (моль)},$$

$n(\text{Fe}) : n(\text{I}_2) = 0,145:0,1 = 1,45:1,0$ (по расчетам с использованием данных условия), но по уравнению соотношение количества железа и иода следующие:

$$n(\text{Fe}) : n(\text{I}_2) = 3:4 = 1,0:1,33.$$

Следовательно, согласно коэффициентам в уравнении реакции количество железа должно быть в 1,33 раза меньше чем иода, а по расчету железа в 1,45 раз больше, следовательно, железо в избытке. Рассчитаем сколько железа необходимо для полного расходования 0,1 моль иода:

$$n(\text{Fe})_{\text{вступившего}} = \frac{n(\text{I}_2)}{1,33} = \frac{0,1}{1,33} = 0,0752 \text{ моль}$$

Чтобы прореагировал весь иод, заданный по условию (0,1 моль), железа достаточно 0,752 моль, а по расчету железа 0,145 моль, следовательно, железа в 1,928 раза больше, чем необходимо по уравнению реакции.

3. Загрузка

$$\text{Из уравнения (2)} \quad n(\text{Fe}_3\text{I}_8) = \frac{1}{8} \cdot n(\text{KI}) = 0,024/8 = 0,003 \text{ (моль)},$$

$$\text{Из уравнения (1)} \quad n(\text{I}_2) = 4 \cdot n(\text{Fe}_3\text{I}_8) = 4 \cdot 0,003 = 0,012 \text{ (моль)},$$

$$n(\text{Fe}) = 3 \cdot n(\text{Fe}_3\text{I}_8) = 3 \cdot 0,003 = 0,009 \text{ (моль)}.$$

С учетом избытка $n(\text{Fe}) = 0,009 \cdot 1,928 = 0,0174$ (моль). Множитель 1,928 – это кратность избытка железа.

Рассчитаем массы железа и иода, участвующих в реакции:

$$m(\text{I}_2) = n \cdot M = 0,012 \cdot 254 = 3,1 \text{ (г)},$$

$$m(\text{Fe}) = 0,0174 \cdot 56 = 0,974 \text{ (г)}.$$

Рассчитаем массу железных стружек с учетом примесей:

$$m = 0,974/0,85 = 1,146 \text{ (г)}.$$

Массы иода и железа по заданию относятся как $3,1:1,146 \approx 2,705:1$.

Массы по методике $25:9,5 \approx 2,632:1$.

Расхождение в массе железа, рассчитанной по заданию и по методике, не более на 0,2, что для синтеза приемлемо.

Лекция 7. Лабораторные способы синтеза сложных неорганических веществ (УСР 1)

7.1 Получение комплексных соединений

7.2 Получение солей

7.3 Получение оксидов

7.1 Получение комплексных соединений

1) Гексахлоростаннат (IV) аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{SnCl}_6]$. Гексахлоростаннат (IV) аммония – белое кристаллическое вещество, устойчивое на воздухе. Хорошо растворим в воде, гидролизуется горячей водой.

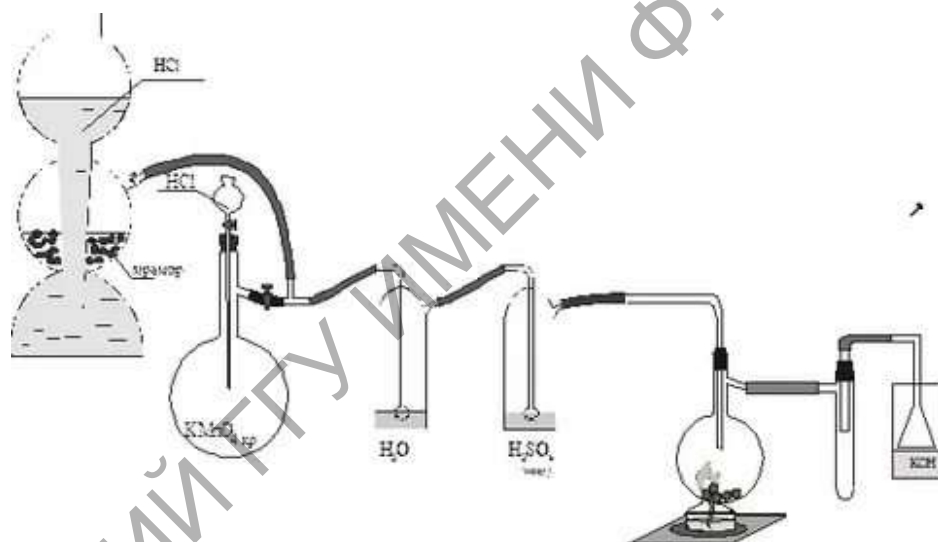
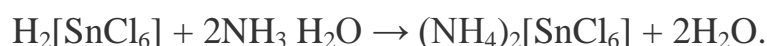
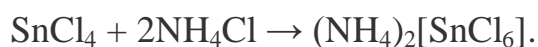


Рис. 7.1 Установка для получения тетрахлорида олова

Получают по реакции нейтрализации гексахлоростанната водорода раствором аммиака:



Либо при растворении хлорида олова (IV) в растворе хлорида аммония:



Применение: протрава в текстильной промышленности.

Получение гексахлоростанната аммония. В колбу Вюрца объемом 250 мл поместить 25 г перманганата калия и смочить небольшим количеством воды (около 10 мл). В капельную воронку налить концентрированную

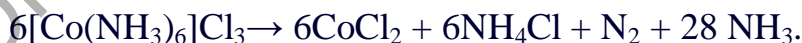
соляную кислоту. Верхнее отверстие капельной воронки закрыть пробкой (рис. 7.1).

В склянки Дрекселя налить такой объем концентрированной серной кислоты, чтобы трубка погрузилась в жидкость на 1 см. На дно двугорлой колбы объемом 50 мл поместить 3 г (взвесить с точностью до 0,01 г) металлического олова. Присоединить к колбе газоподводящую трубку и насадку Вюрца, снабженную термометром и холодильником. К холодильнику с помощью аллонжа присоединить взвешенную колбу-приемник (ее необходимо взвешивать вместе со стеклянной пробкой). Колбу погрузить в охлаждающую баню со смесью льда и хлорида натрия. К боковому отводу аллонжа присоединить хлоркальциевую трубку, заполненную безводным хлоридом кальция.

Медленно по каплям добавлять соляную кислоту к перманганату калия. Пропускать с небольшой скоростью ток сухого газообразного хлора через собранную установку в течение 1-2 минуты. Затем, не прекращая пропускать газ, колбу-реактор нагревать в течение 2-х часов. С помощью термометра отметить температуру, при которой перегоняется тетрахлорид олова. По окончании реакции охладить установку в токе хлора.

Перелить полученный тетрахлорид олова в стакан объемом 50 мл, добавить 5 мл концентрированной соляной кислоты и заранее приготовленный насыщенный водный раствор, содержащий 2,7 г хлорида аммония. Охладить реакционную смесь в бане со льдом в течение 20–30 мин. Отфильтровать образовавшийся осадок на стеклянном пористом фильтре (40 пор), промыть 3 мл охлажденного раствора концентрированной соляной кислоты и высушить на фильтре током воздуха при включенном водоструйном насосе в течение 10–15 мин. Перенести вещество в чашку Петри и взвесить.

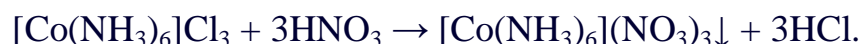
2) *Хлорид гексаамминкобальта (III)* $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. Красно-коричневые кристаллы, растворимые в холодной воде. Разлагается при нагревании:



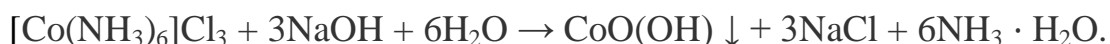
Разлагается горячей водой:



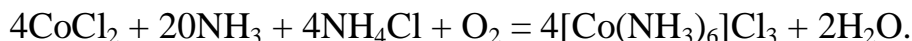
Реагирует с разбавленными кислотами:



Реагирует со щелочами:



Получение хлорида гексаамминкобальта (III). Метод основан на протекающей в водном растворе реакции окисления хлорида кобальта (II) и комплексообразования:

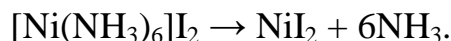


Растворить необходимые навески гексагидрата хлорида кобальта (II) и хлорида аммония в минимальном количестве воды, затем добавить 0,5 г активированного угля и 10 мл концентрированного раствора аммиака ($\rho = 0,9$ г/мл). Через полученную смесь в течение 3–4 часов пропускать воздух или прибавить рассчитанное количество пероксида водорода. Красный цвет раствора должен измениться на желтовато-бурый. Осадок отделить фильтрованием. К фильтрату при непрерывном помешивании приливать небольшими порциями 10%-ный раствор соляной кислоты ($\rho = 1,05$ г/мл) до кислой реакции. Кислый раствор нейтрализовать 10%-ным раствором аммиака до нейтральной реакции, затем добавить 2–3 мл его избытка. Стакан с полученной смесью поместить на водяную баню и нагревать в течение 1 часа, затем прилить 35 мл концентрированной соляной кислоты ($\rho = 1,19$ г/мл) и продолжать нагревание на водяной бане еще 40–60 минут.

Выпавшие кристаллы комплексного соединения медленно охладить до 0°C , отфильтровать на стеклянном пористом фильтре, промыть сначала 60 %-ным, а затем 90 %-ным раствором этилового спирта до нейтральной реакции фильтрата и высушить на воздухе.

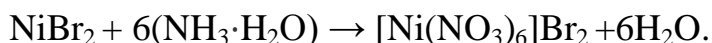
3) *Иодид гексаамминникеля(II) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$, бромид гексаамминникеля (II) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$.*

Иодид гексаамминникеля (II) – синие кристаллы, разлагается в воде. Разлагается при нагревании:



Бромид гексаамминникеля (II) – фиолетовые кристаллы, не растворяется в воде.

Получают растворением бромида никеля (II) в концентрированном растворе аммиака:



Бромид и иодид гексаамминникеля (II) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$ и $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$ – кристаллы кубической формы с различными оттенками цвета от лилового до фиолетово-синего. Цвет кристаллов меняется в зависимости от размера частиц. Бромид растворяется в горячей воде и в концентрированном растворе аммиака. Йодид растворим в воде значительно меньше бромида. Оба соединения умеренно растворяются в жидком аммиаке, благодаря чему их удобно применять для выделения иона двухвалентного никеля в безводный жидкий аммиак. При кипячении с водой и под действием оснований эти

комплексы разрушаются, переходя в гидроксид никеля (II). Термическая устойчивость этих комплексов невелика, причем иодидный комплекс менее устойчив. При нагревании они последовательно теряют молекулы аммиака и превращаются, в конечном счете, в несольватированные NiBr_2 и NiI_2 . Сохраняют $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$ и $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$ в банках с притертой пробкой.

Получение бромида и йодида гексаамминникеля. 10 г гидроксида никеля $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 1/4\text{H}_2\text{O}$ (его можно получить из раствора соли никеля) растворяют в теплой бромоводородной или йодоводородной кислоте. Необходимое количество кислоты рассчитывают по уравнению реакции. Если осадок гидроксида полностью не растворяется, добавить небольшой избыток кислоты до полного растворения осадка. Полученный раствор бромида или йодида никеля переливают в капельную воронку и постепенно добавляют в реакционную колбу с 275 мл концентрированного водного раствора аммиака, нагретого на водяной бане до $60\text{--}70^\circ\text{C}$ (установку собирают по рисунку 7.2).

Поддерживая эту температуру во время прибавления раствора соли, через реакционную колбу пропускают достаточно быстрый ток аммиака, для того чтобы концентрация аммиака в растворе была по возможности постоянной. Сразу же при прибавлении соли никеля из раствора начинают выпадать бледно-фиолетовые кристаллы соответствующего комплекса. Кристаллизацию заканчивают, охлаждая реакционную смесь в водяной бане. Кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера, несколько раз промывают холодным раствором концентрированного аммиака. Сушат полученные кристаллы в чашке Петри на воздухе при комнатной температуре. Выход в этом синтезе достаточно высокий, около 90%.

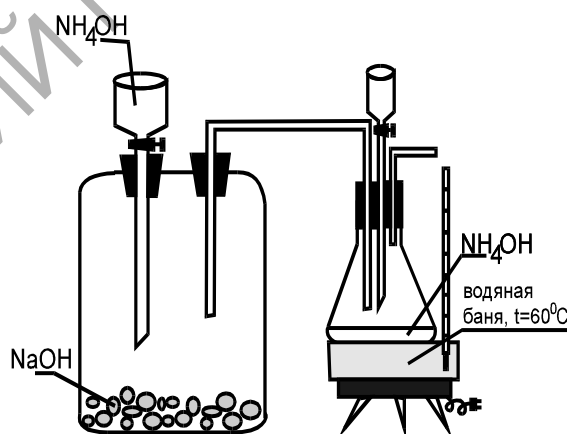


Рис. 7.2 Установка для синтеза бромида и йодида гексаамминникеля (II)

Получение гидроксида никеля. Для получения 10 г $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 1/4\text{H}_2\text{O}$ берут рассчитанное по реакции обмена количество имеющейся в лаборатории растворимой соли никеля (лучше использовать $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), растворяют ее в горячей воде (100–120 мл) и осаждают горячим раствором щелочи (10–12 г в 100–120 мл воды). Образовавшийся осадок фильтруют и

тщательно промывают на воронке Бюхнера до полного удаления анионов соли.

7.2 Получение солей

1) *Квасцы хромокалиевые (калий-хром(III) сульфат) $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.*

Темно-фиолетовые просвечивающие рубиново-красным цветом октаэдрические кристаллы, пл. $1,842 \text{ г/см}^3$ (при $20,8 \text{ }^\circ\text{C}$). Реактив растворим в воде (14,3% безводной соли при $15 \text{ }^\circ\text{C}$). При $75 \text{ }^\circ\text{C}$ раствор становится зеленым, после охлаждения через несколько дней снова приобретает фиолетовую окраску. На воздухе квасцы выветриваются, покрываясь лиловым налетом. При нагревании до $100 \text{ }^\circ\text{C}$, теряя часть воды, зеленеют. Полное обезвоживание достигается только при $350 \text{ }^\circ\text{C}$. Нагретая выше $350 \text{ }^\circ\text{C}$ соль, приобретающая зеленовато-желтую окраску, теряет способность растворяться в воде.

Получение хромокалиевых квасцов. Хромокалиевые квасцы можно получить путем восстановления соединений Cr^{6+} этиловым спиртом в присутствии серной кислоты:



К отфильтрованному раствору 250 г дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ (техн.) в 1600 мл горячей воды прибавляют 180 мл серной кислоты (пл. $1,84 \text{ г/см}^3$) и постепенно приливают (под тягой) около 150 мл 85%-ного этилового спирта. Окончание реакции определяется по темно-зеленой окраске раствора и по отсутствию вспенивания при дальнейшем добавлении спирта. Раствор упаривают при пропускании воздуха до исчезновения запаха уксусной кислоты, затем приливают воды столько, чтобы раствор имел плотность 1,5 (при $70 \text{ }^\circ\text{C}$) и оставляют для кристаллизации на 10-15 дней. Выделившиеся кристаллические корки размалывают, отсасывают на воронке Бюхнера и осторожно сушат на воздухе, не допуская выветривания. В маточный раствор добавляют серную кислоту (пл. $1,84 \text{ г/см}^3$: 0,5 мл кислоты на 100 мл раствора), упаривают до плотности 1,5 и кристаллизуют, как описано выше. Выход 800 г квасцов квалификации «ч.»

Более чистый препарат получают следующим образом. Растворяют 100 г дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ при нагревании до $50-60 \text{ }^\circ\text{C}$ в 815 мл 15%-ной серной кислоте. Полученный раствор постепенно вливают в 100 мл этилового спирта, налитого в чашку, погруженную в воду со льдом. Большая часть кристаллов квасцов выпадает при этом в виде кристаллической муки. Маточный раствор упаривают, добавляя 1/20 часть (по объему), азотной кислоты (пл. $1,40 \text{ г/см}^3$), чтобы избежать перехода препарата в зеленую модификацию и смешивают с равным объемом этилового спирта. Через сутки квасцы выкристаллизовываются; их растворяют в теплой (не выше $40 \text{ }^\circ\text{C}$) воде, и раствор оставляют для медленного испарения в теплом месте ($25-30 \text{ }^\circ\text{C}$).

Таким путем удается получить препарат, соответствующий реактиву квалификации «ч. д. а.».

2) Синтез хлората калия (бертолетовой соли) $KClO_3$.

В основе данного синтеза лежит окислительно-восстановительное диспропорционирование. При взаимодействии свободного хлора с горячим раствором щёлочи или поташа идет одновременное восстановление хлора до ионов Cl^- и окисления его до хлорат-ионов ClO_3^- – по схемам:



В свою очередь, свободный хлор получают окислением хлороводородной кислоты сильным окислителем: перманганатом калия или диоксидом марганца по схеме:

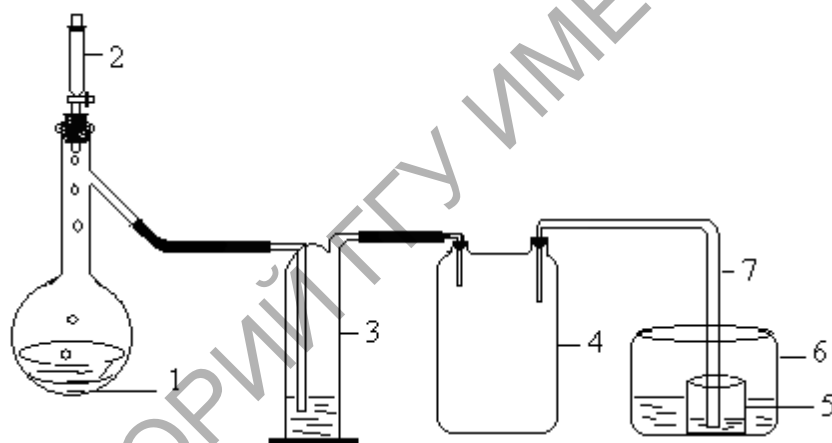
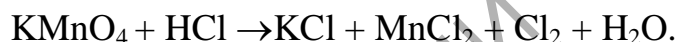


Рис. 7.3 – Прибор для получения хлора

1 – колба с перманганатом калия, 2 – капельная воронка с хлороводородной кислотой, 3 – промывная склянка с водой, 4 – предохранительная склянка, 5 – стакан-реактор, 6 – стакан-водяная баня, 7 – газоотводная трубка.

Методика синтеза 1. Получение хлора. В колбу Вюрца (рис. 7.3) насыпают небольшое количество перманганата калия и добавляют такое количество воды, чтобы слой соли был слегка покрыт водой. Эта мера предосторожности применяется потому, что в первый момент взаимодействие перманганата калия с соляной кислотой может пойти бурно, возможно даже вскипание смеси. В капельную воронку помещают концентрированный раствор соляной кислоты и по каплям добавляют ее в колбу Вюрца. Выделяющийся хлор пропускают вначале через воду,

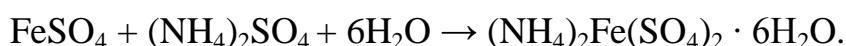
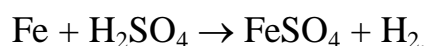
поглощающую хлороводород и другие примеси. Высушивание газа в данном случае необязательно, т. к. реакционная смесь является водным раствором. Затем газ поступает в предохранительную пустую склянку, используемую на случай переброса реакционной массы. Последний возможен, если ток газа ослабеет, т.к. возникнет пониженное давление. Чтобы этого не случилось, при уменьшении скорости пробулькивания пузырьков газа следует подогреть колбу Вюрца на горелке через асбестовую сетку.

После предохранительной склянки хлор поступает в поглотительную смесь, в качестве таковой можно использовать воду или слабый раствор щелочи. Когда вся система будет заполнена хлором, что заметно по цвету сосудов на белом фоне, газоотводную трубку опускают в реакционную смесь.

Методика синтеза 2. В химический стакан емкостью 30 мл наливают 10 мл насыщенного (50%-го раствора) гидроксида калия, нагретого предварительно почти до кипения. Этот стаканчик помещают в другой стакан (рис. 7.3) с водой, которая должна слабо кипеть (на электроплитке). Ток хлора пропускают в течение 7-10 минут. Необходимо следить за тем, чтобы трубка не забивалась выпадающими кристаллами. Если это произойдет, то подходящей тонкой стеклянной палочкой следует очистить просвет трубки от кристаллов. Окончание реакции можно определить по индикаторной бумаге: реакция среды должна быть нейтральной или слабощелочной. По окончании процесса газоотводную трубку изымают из реакционной смеси, обмывая ее несколькими каплями воды из пипетки, прекращают получение хлора и опускают трубку в поглотительную склянку, следя за тем, чтобы не было переброса жидкости (для этого трубку время от времени вынимают из жидкости). Реакционную массу охлаждают на ледяной бане, отфильтровывают в вакууме, промывают 2 раза небольшими порциями ледяной воды (по 2 см³) и высушивают сначала между листами фильтровальной бумаги, затем на воздухе, взвешивают и определяют выход в процентах к теоретическому. Расчет теоретического выхода ведут по щелочи, предварительно высчитав ее содержание в 10 см³ 50%-го раствора (с учетом плотности).

3) *Синтез соли Мора, гексагидрата сульфата аммония – железа(II), (NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O*

Соль Мора – прозрачные синевато-зелёные кристаллы моноклинной системы. В отличие от простых солей железа (II), соль устойчива при хранении в сухом виде. При 100 °С теряет кристаллизационную воду. Синтез осуществляется в две стадии:



Методика синтеза I стадии. В стакане на 100 мл растворяют измельчённые железные опилки в 20%-ом растворе серной кислоты,

подогревая реакционную массу на водяной бане до температуры не выше 60°C. Когда выделение водорода практически прекратится, реакционную массу фильтруют через химическую воронку в колбу Вюрца, и подкисляют 20 %-ным раствором серной кислоты до кислой реакции. Реакционную смесь упаривают наполовину, пропуская через раствор слабый ток углекислого газа, свободного от кислорода. Нагревание колбы Вюрца проводят на водяной бане или на асбестовой сетке.

Методика синтеза II стадии. Упаренный наполовину горячий раствор сульфата железа (II) приливают к горячему насыщенному раствору сульфата аммония. Температура растворов поддерживается около 70°C. К смеси добавляют 1-2 см³ 20%-ного раствора серной кислоты. Полученную смесь выливают в фарфоровую чашку, накрывают листом фильтровальной бумаги и оставляют на 2-3 дня для медленной кристаллизации. Полезно после охлаждения внести в раствор «затравку». После кристаллизации жидкость сливают, измеряя её объём, кристаллы промывают двумя порциями спирта по 3-4 см³ и сушат между листами фильтровальной бумаги. Определяют выход соли по отношению к теоретическому (заданному) количеству. Проводят качественные реакции для установления состава соли Мора.

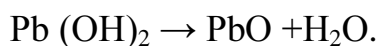
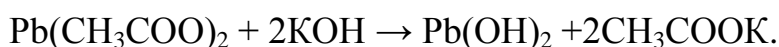
7.3 Получение оксидов

1) Синтез оксида свинца (II) (PbO).

Свойства: желтые кристаллы ромбической системы, пл. 8,0 г/см³ или красные кристаллы тетрагональной системы, пл. 9,53 г/см³. Цвет в зависимости от метода получения колеблется от зеленовато-желтого до гранатово-красного. Выше 587 °С красная модификация переходит в желтую. Температура плавления 890 °С, кипения 1473 °С. На воздухе медленно поглощает СО₂. Расплавленный оксид свинца (II) сильно действует на фарфор. Оксид свинца очень малорастворим в воде (1,7×10⁻³ %, водная вытяжка имеет слабощелочную реакцию); растворим в горячих растворах щелочей с образованием плюмбитов, растворим в кислотах.

Методика приготовления. По приведенным ниже способам можно получить препарат, обычно соответствующий реактиву квалификации ч.д.а. Прокаливают 100 г гидроксида свинца (II) или карбоната свинца (II) (ч.д.а.) в никелевой чашке при 750-800 °С, перемешивая массу никелевым шпателем. Прокаливание ведут 2-3 ч до получения препарата равномерного коричнево-оранжевого цвета. Выход 90 г (~ 100 %).

Оксид свинца можно получить исходя из соли уксусной кислоты:

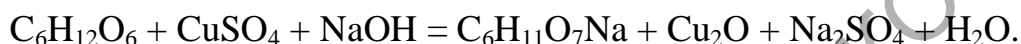


Растворяют 400 г кристаллогидрата ацетата свинца (Pb(CH₃COO)₂·3H₂O) в 1,2 л воды, добавляют 1 мл соляной кислоты (пл. 1,19 г/см³) и смесь оставляют на 1 ч. Затем отфильтровывают в большую

фарфоровую чашку. Полученный раствор нагревают до 60 °С, приливают к нему тонкой струей, слегка перемешивая, прозрачный раствор 120 г гидроксида калия (или 90 г гидроксида натрия ч.д.а.) в 1,1 л воды и кипятят до перехода белого осадка гидроксида свинца (II) в хорошо отстаивающийся желтый оксид свинца. Осадок промывают декантацией горячей водой до удаления хлорид-ионов (проба с нитратом серебра), затем прокаливают в фарфоровой чашке 1ч при 600-650 °С и охлаждают на воздухе. Выход ~ 200г (~ 85%).

2) Получение оксида меди (I) Cu_2O .

В основе синтеза лежит реакция окисления глюкозы в соль глюконовой кислоты:



Из медного купороса и воды готовят 20-30 см³ 10%-ного раствора сульфата меди (пл. 1,085 г/см³). Вносят в него навеску глюкозы (в двукратном избытке по отношению к уравнению реакции) и нагревают почти до кипения. Растворением в воде кристаллического гидроксида натрия готовят 20%-ный раствор щелочи, также в двукратном количестве по отношению к уравнению реакции. Приготовленный раствор щелочи приливают к горячему раствору сульфата меди и глюкозы, смесь перемешивают и оставляют на 20-30 минут при комнатной температуре. Это время необходимо для укрупнения кристаллов, что обычно заметно по изменению окраски осадка. Обычно сначала образуются кристаллы кирпично-оранжевого цвета, которые через некоторое время приобретают красно-коричневый цвет. Далее осадок фильтруют на воронке Бюхнера или отделяют центрифугированием, промывают горячей дистиллированной до отрицательной реакции на сульфат-ионы, сушат между листами фильтровальной бумаги до постоянной массы. Все опыты проводят под тягой!

Лекция 8. Основы промышленного синтеза неорганических соединений (УСР 2)

- 8.1 Производство чугуна и стали
- 8.2 Производство серной и азотной кислот
- 8.3 Производство стекла

8.1 Производство чугуна и стали

В составе стали, по сравнению с чугуном, содержится меньше углерода, кремния, серы и фосфора. Для получения стали из чугуна необходимо снизить концентрацию веществ путем окислительной плавки.

В современной металлургической промышленности сталь выплавляют в основном в трех агрегатах: конверторах, мартеновских и электрических печах.

Производство стали в конверторах. Конвертор представляет собой сосуд грушевидной формы (рис. 8.1). Перед заливкой чугуна конвертор поворачивают до горизонтального положения, при котором отверстия фурм оказываются выше уровня залитого чугуна. Затем его медленно возвращают в вертикальное положение и одновременно подают дутье, не позволяющее металлу проникать через отверстия фурм в воздушную коробку. В процессе продувки воздухом жидкого чугуна выгорают кремний, марганец, углерод и частично железо. При достижении необходимой концентрации углерода конвертор возвращают в горизонтальное положение и прекращают подачу воздуха. Готовый металл раскисляют и выливают в ковш.

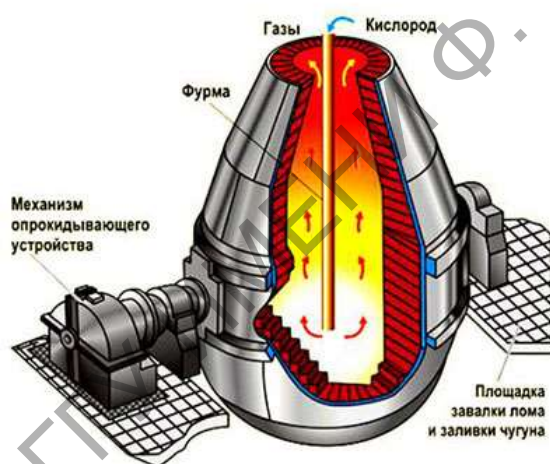
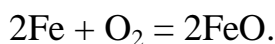
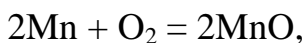
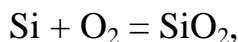
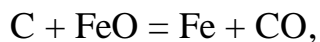


Рис. 8.1 – Схема кислородного конвертера

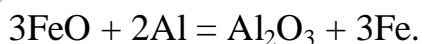
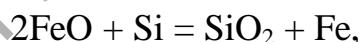
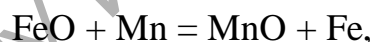
Бессемеровский процесс. В конвертор заливают жидкий чугун с достаточно высоким содержанием кремния (до 2,25% и выше), марганца (0,6–0,9%) и минимальным количеством серы и фосфора. По характеру происходящей реакции бессемеровский процесс можно разбить на три периода. Первый период начинается после пуска дутья в конвертор и продолжается 3–6 минут. Из горловины конвертора вместе с газами вылетают мелкие капли жидкого чугуна с образованием искр. В этот период окисляются кремний, марганец и частично железа по реакциям:



Образующаяся оксид железа (II) частично растворяется в жидком металле, способствуя дальнейшему окислению кремния и марганца. Эти реакции протекают с выделением большого количества тепла, что вызывает разогрев металла. Шлак получается кислым (40–50% SiO₂). Второй период начинается после почти полного выгорания кремния и марганца. Жидкий металл достаточно хорошо разогреет, что создаются благоприятные условия для окисления углерода по реакции:



которая протекает с поглощением тепла. Горение углерода продолжается 8–10 минут и сопровождается некоторым понижением температуры жидкого металла. Образующаяся окись углерода (CO) сгорает на воздухе. Над горловиной конвектора появляется яркое пламя. По мере снижения содержания углерода в металле пламя над горловиной уменьшается и начинается третий период. Он отличается от предыдущих периодов появлением над горловиной конвертора бурого дыма. Это показывает, что из чугуна почти полностью выгорели кремний, марганец и углерод и началось очень сильное окисление железа. Третий период продолжается не более 2–3 минуты, после чего конвектор переворачивают в горизонтальное положение и в ванну вводят раскислители (ферромарганец, ферросилиций или алюминий) для понижения содержания кислорода в металле. В металле происходят реакции:

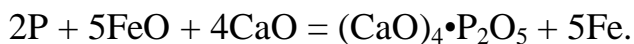


Готовую сталь выливают из конвектора в ковш, а затем направляют на разливку.

Чтобы получить сталь с заранее заданным количеством углерода (например, 0,4–0,7% C), продувку металла прекращают в тот момент, когда из него углерод еще не выгорел, или можно допустить полное выгорание углерода, а затем добавить определенное количество чугуна или содержащих углерод определенное количество ферросплавов.

Томасовский процесс. В конвертор с основной футеровкой сначала загружают свежееобожженную известь, а затем заливают чугун, содержащий 1,6–2,0% фосфора, до 0,6% кремния и до 0,8% серы. В томасовском конвекторе образуется известковый шлак, необходимый для извлечения и связывания фосфора. В первый период продувки в конвекторе окисляется железо, кремний, марганец и формируется известковый шлак. Во второй период продувки выгорает углерод, что сопровождается некоторым понижением температуры металла. Когда содержание углерода в металле

достигнет менее 0,1%, пламя уменьшится и исчезнет. Наступает третий период, вовремя которого интенсивно окисляется фосфор:



В результате окисления фосфор переходит из металла в шлак, поскольку тетрафосфат кальция может раствориться только в нем. Томасовские шлаки содержат 16–24% P_2O_5 . Данная реакция сопровождается выделением значительного количества тепла, за счет которого происходит более резкое повышение температуры металла.

Перед раскислением металла из конвертора необходимо удалить шлак, т.к. содержащиеся в раскислителях углерод, кремний, марганец будут восстанавливать фосфор из шлака, и переводить его в металл. Томасовскую сталь применяют для изготовления кровельного железа, проволоки и сортового проката.

Производство стали в мартеновских печах. В мартеновских печах (рис.8.2) сжигают мазут или предварительно подогретые газы с использованием горячего дутья. Печь имеет рабочее (плавильное) пространство и две пары регенераторов (воздушный и газовый) для подогрева воздуха и газа. Газы и воздух проходят через нагретую до 1200°C огнеупорную насадку соответствующих регенераторов и нагреваются до $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$. Затем по вертикальным каналам направляются в головку печи, где смешиваются и сгорают, в результате чего температура под сводом достигает $1680\text{--}1750^\circ\text{C}$. Продукты горения направляются из рабочего пространства печи в левую пару регенераторов и нагревают их огнеупорную насадку, затем поступают в котлы-утилизаторы и дымовую трубу. Когда огнеупорная насадка правой пары регенераторов остынет, остынет так что не сможет нагревать проходящие через них газы и воздух до 1100°C , левая пара регенераторов нагревается примерно до $1200\text{--}1300^\circ\text{C}$. В этот момент переключают направление движения газов и воздуха. Это обеспечивает непрерывное поступление в печь подогретых газов и воздуха.

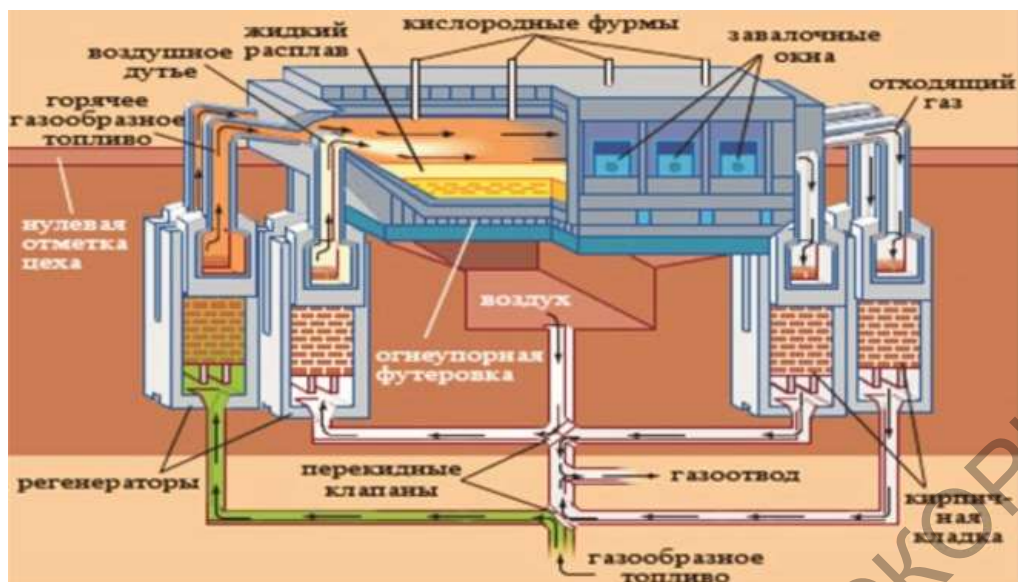


Рис. 8.2 – Мартеновская печь

Процесс плавки в мартеновских печах может быть кислым или основным.

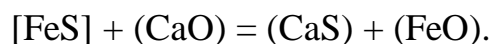
Основной мартеновский процесс. В период загрузки и плавления шихты происходит частичная окисление железа и фосфора, почти полное окисление кремния и марганца и образования первичного шлака. Указанные элементы окисляются сначала за счет кислорода печных газов и руды, а затем за счет оксида железа (II) растворенного в шлаке. Первичный шлак формируется при расплавлении и окислении металла и содержит 10–15% FeO, 35–45% CaO, 13–17% MnO. После образования шлака жидкий металл оказывается изолированным от прямого контакта с газами, и окисление примесей происходит под слоем шлака. Кислород в этих условиях переносится оксидом железа (II), который растворяется в металле и шлаке. Кислород, растворенный в металле, окисляет кремний, марганец, фосфор и углерод по реакциям, рассмотренным выше. Через некоторое время 15–20 минут в печь загружают железную руду, которая увеличивает содержание оксидов железа в шлаке, и вызывает в металле реакцию окисления углерода.

Образующийся оксид углерода (II) выделяется из металла в виде пузырьков, создавая впечатление его кипения, что способствует перемешиванию металла, выделение металлических включений из растворенных газов, а также равномерному распределению температуры по глубине ванны.

Когда содержание углерода в металле окажется несколько ниже, чем требуется для готовой стали, начинается последняя стадия плавки – период доводки и раскисления металла. В печь вводят определенное количество кускового ферромарганца (12% марганца), а затем через 10–15 минут ферросилиций (12–16% кремния). Марганец и кремний взаимодействуют с растворенным в металле кислородом, в результате чего реакция окисления углерода приостанавливается. Внешним признаком освобождения металла от

кислорода является прекращение выделения пузырьков оксида углерода (II) на поверхности шлака.

При основном процессе плавки происходит частичное удаление серы из металла по реакции:



Для этого необходимы высокая температура и достаточная основность шлака.

Кислый мартеновский процесс. Этот процесс состоит из тех же периодов, что и основной. Шихту применяют очень чистую по фосфору и сере. Объясняется это тем, что образующийся кислый шлак не может задерживать указанные вредные примеси.

Для получения первичного шлака в печь загружают некоторое количество кварцита или мартеновского шлака. После этого шихта нагревается печными газами; железо, кремний, марганец окисляются, их оксиды сплавляются с флюсами и образуют кислый шлак, содержащий до 40–50% SiO_2 . В этом шлаке большая часть оксида железа (II) находится в силикатной форме, что затрудняет его переход из шлака в металл. Кислые шлаки имеют повышенную вязкость, что отрицательно сказывается на выгорании углерода.

Так как сталь выплавляется под слоем кислого шлака с низким содержанием свободного оксида железа (II), этот шлак защищает металл от насыщения кислородом. Перед выпуском из печи сталь содержит меньше растворенного кислорода, в сравнение со сталью, которая выплавлена при основном процессе.

Производство стали в электрических печах. Для выплавки стали используют электрические печи двух типов: дуговые и индукционные (высокочастотные). Первые из них получили более широкое применение в металлургической промышленности (рис.8.3). В электрических печах можно получать очень высокие температуры (до 2000°C), расплавлять металл с высокой концентрацией тугоплавких компонентов иметь, иметь основной шлак, хорошо очищать металл от вредных примесей, создавать восстановительную атмосферу или вакуум (индукционные печи) и достигать высокого раскисления и дегазации металла.

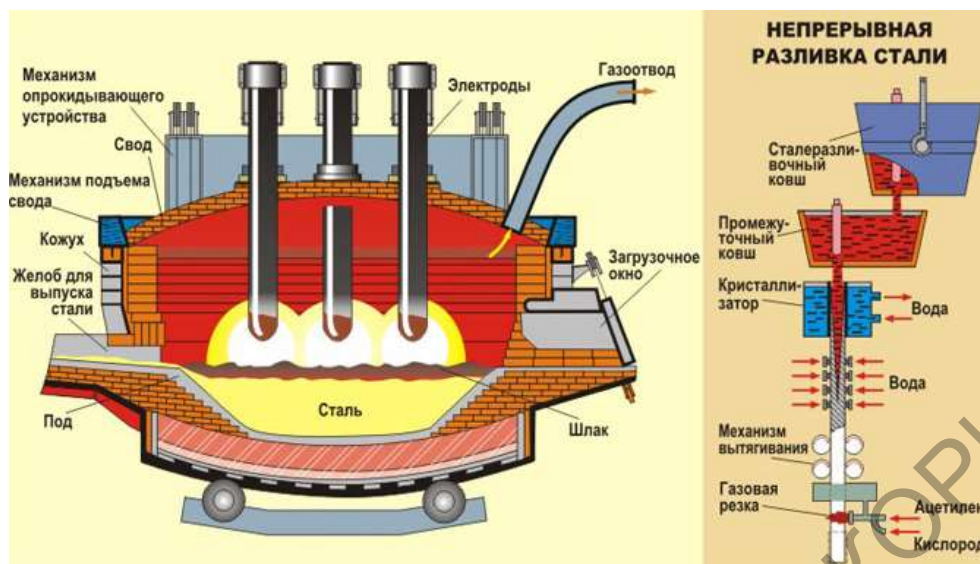


Рис. 8.3 – Электрическая печь

Технология выплавки стали в дуговых печах. В электрических дуговых печах получают высококачественную углеродистую или легированную сталь. Обычно для выплавки стали, применяют шихту в твердом состоянии. Технология плавки с окислением шихты в основной дуговой печи подобна технологии плавки стали в основных мартеновских печах (скрап-процессам). При плавке стали в дуговых печах различают окислительный и восстановительный периоды. Во время окислительного периода расплавляется шихта, окисляется кремний, марганец, фосфор, избыточный углерод, частично железо и другие элементы, например, хром, титан, и образуется первичный шлак. Реакция окисления такие же, как и при основном мартеновском процессе. Фосфор из металла удаляется в течение первой половины окислительного периода, пока металл в ванне сильно не разогрелся. Образовавшийся при этом первичный фосфористый шлак в количестве 60–70 % удаляют из печи.

Во время кипения ванны в течение 45–60 минут избыточный углерод сгорает, растворенные газы и неметаллические включения удаляются. После удаления углерода скачивают весь шлак. Если в металле в период окисления углерода содержится меньше, чем требуется по химическому анализу, то в печь вводят куски графитовых электродов или кокс.

В восстановительный период плавки раскисляют металл, переводят максимально возможное количество серы в шлак, доводят химический состав металла до заданного и готовят его к выпуску из печи.

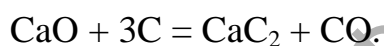
Восстановительный период плавки в основных дуговых печах при выплавке сталей с низким содержанием углерода проводится под белым (известковым) слоем шлаком, а при выплавке высокоуглеродистых сталей – под карбидным шлаком.

Перед раскислением металла в печь двумя-тремя порциями забрасывают вторую шлаковую смесь, состоящей из кусковой извести, плавикового шпата, молотого древесного угля и кокса. Через некоторое время содержание Feo и

MnO понижается. Пробы шлака становятся светлее, закись железа из металла начинает переходить в шлак. Для усиления раскисляющего действия к концу восстановительного периода в печь забрасывают порошок ферросилиция, под влиянием которого содержание оксида железа (II) в шлаке понижается. В белом шлаке содержится до 50–60% оксида кальция, а на поверхности его плавает древесный уголь, что позволяет эффективно удалять серу из металла.

Во время восстановительного периода плавки в металл вводят необходимые добавки, в том числе и легирующие. Окончательно металл раскисляют в печи алюминием.

Выплавка стали под карбидным шлаком на первой стадии восстановительного процесса происходит так же, как и под белым шлаком. Затем на поверхность шлака загружают карбидообразующую смесь, состоящую из кокса, извести и плавикового шпата. При высоких температурах протекает реакция:



Образующийся карбид кальция увеличивает раскислительную и обессеривающую способность карбидного шлака. Для ускорения образования карбидного шлака печь хорошо герметизируют. Карбидный шлак содержит 55–65% оксида кальция и 0,3–0,5% оксида железа (II); он обладает науглероживающей способностью.

8.2 Производство серной и азотной кислоты

Производство серной кислоты. Производство серной кислоты – одной из самых сильных и дешевых кислот – имеет важное народнохозяйственное значение, обусловленное ее широким применением в различных отраслях промышленности.

Безводная серная кислота (моногидрат) – тяжелая маслянистая жидкость. Она смешивается с водой в любых соотношениях со значительным выделением теплоты (образуются гидраты). В серной кислоте растворяется оксид серы (VI). Такой раствор, состав которого характеризуется содержанием свободного оксида серы (VI) в 100%-ой кислоте, называется олеумом.

Серная кислота используется для производства удобрений – суперфосфата, аммофоса, сульфата аммония и др. Значителен ее расход при очистке нефтепродуктов, а также в цветной металлургии, при травлении металлов. Особо чистая серная кислота используется в производстве красителей, лаков, красок, лекарственных веществ, некоторых пластических масс, химических волокон, многих ядохимикатов, взрывчатых веществ, эфиров, спиртов и т. п.

Производится серная кислота двумя способами: контактным и нитрозным (башенным). Контактным способом получают около 90% от общего объема производства кислоты, так как при этом обеспечивается высокая концентрация и чистота продукта.

В качестве **сырья** для производства серной кислоты применяются элементарная сера и серный колчедан; кроме того, широко используются серосодержащие промышленные отходы. Серный колчедан характеризуется содержанием серы 35–50%. Сульфидные руды подвергаются обжигу, в процессе которого образуются сернистые газы, используемые для производства серной кислоты. В настоящее время сырьем для ее производства служат сероводородные газы, образующиеся при переработке нефти, коксовании углей, а также получаемые при очистке природного газа.

Наиболее простое производство серной кислоты из серы, выделяемой из самородных руд или из побочных продуктов ряда производств (газовой серы). Однако стоимость кислоты, получаемой из серы выше, чем из колчедана. Кроме того, сера необходима для производства резины, спичек, сероуглерода, ядохимикатов, лекарственных препаратов и т. д.

На современном этапе обеспечение промышленности серосодержащим сырьем предусматривается за счет разработки природной и получения попутной серы. В цветной и черной металлургии, газовой и нефтехимической промышленности серу получают из газоконденсатов. Поэтому увеличивается выпуск флотационного колчедана на предприятиях цветной металлургии.

Производство серной кислоты *контактным способом* включает четыре стадии: получение диоксида серы (SO₂) или оксида серы (IV); очистку газа от примесей; получение триоксида серы (SO₃) или оксида серы (VI); абсорбцию триоксида серы (рис.8.4).

Первая стадия связана с получением диоксида (SO₂) из колчедана, который обжигают в печах, где протекает необратимая реакция:



Ускорение этой реакции, а, следовательно, интенсификация процесса обеспечивается тонким измельчением сырья, тщательным его перемешиванием и избытком воздуха или обогащением воздуха кислородом.

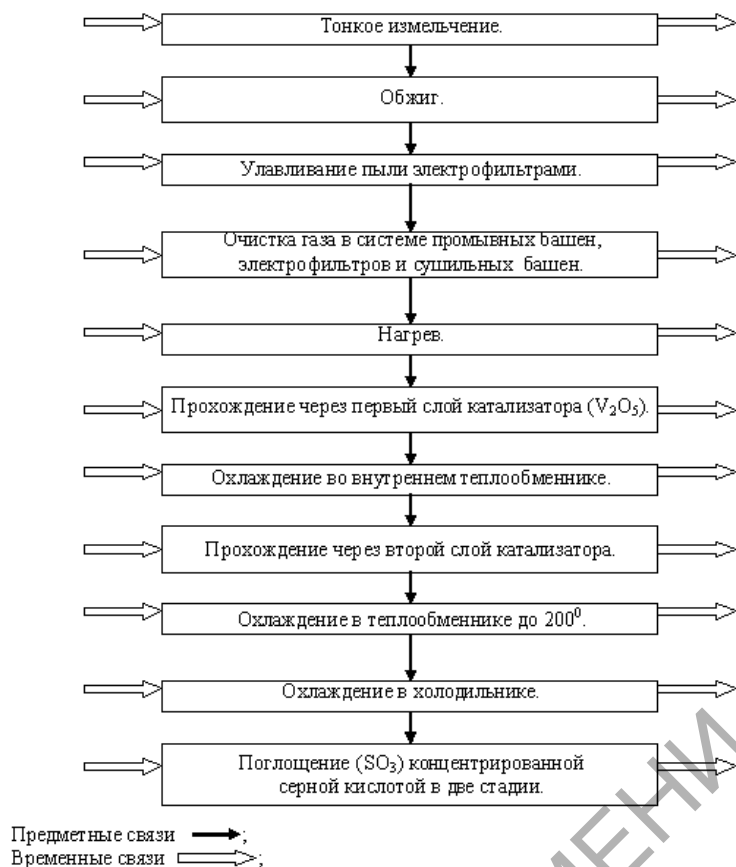


Рис.8.4 – Схема получение серной кислоты

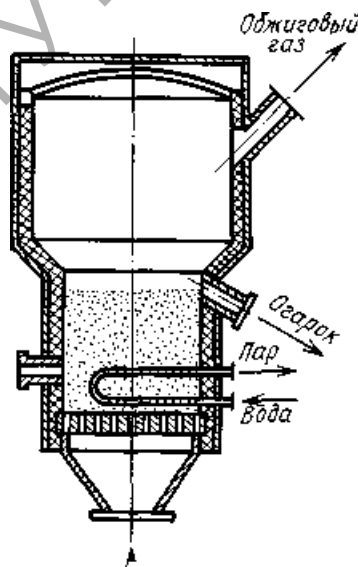


Рис. 8.5 – Печь для обжига колчедана в кипящем слое

Измельченный серный колчедан обжигают в печах механических полочных, пылевидного обжига и со взвешенным (кипящим) слоем колчедана (рис. 8.5). Последние печи более эффективны.

Образующийся при обжиге колчедана огарок характеризуется содержанием железа до 50% и после соответствующей подготовки может

быть использован для производства чугуна. Из 1 т колчедана получается 0,72–0,75 т огарка.

Печные газы, получаемые при обжиге колчедана, содержат много пыли, для улавливания которой применяют циклоны и электрофильтры (*вторая стадия* производства серной кислоты). В циклонах пыль оседает под действием центробежных сил. Электрофильтры представляют собой конденсаторы высокого напряжения (60000–70000 В). Запыленный газ проходит между пластинами электрофильтра, где пылинки заряжаются и оседают на противоположно заряженных пластинах. При встряхивании пластин осевшая пыль падает в бункер электрофильтра, из которого затем удаляется. В электрофильтрах газ очищается до остаточного содержания пыли примерно 0,2 г/м³, чего вполне достаточно для переработки сернистых газов в серную кислоту нитрозным способом. Контактный способ требует более тщательной очистки не только от пыли, но и от газообразных примесей «отравляющих» катализатор, использующийся при окислении диоксида серы.

Обжиговый газ после пылеочистки в электрофильтрах имеет температуру около 350 °С и содержит остатки пыли, а также газообразные примеси соединений мышьяка (As₂O₃), селена (SeO₂) и других элементов, способные разрушать катализатор и снижать его активность.

Третья стадия производства серной кислоты является основной. Сухой очищенный газ поступает на контактное окисление SO₂ до SO₃, которое происходит по обратимой экзотермической реакции, протекающей с уменьшением объема газа.



Скорость процесса окисления оксида серы (IV) при отсутствии катализатора даже при высоких температурах мала. На сернокислотных заводах в качестве катализатора используют главным образом ванадиевые контактные массы с содержанием оксида ванадия V₂O₅ примерно 7%, а также включающие оксиды щелочных металлов и высокопористые алюмосиликаты в качестве носителя.

Для достижения максимальной скорости окисления SO₂ в SO₃ процесс следует начинать при температуре около 600 °С и заканчивать при 400 °С. Конструкции современных полочных контактных аппаратов обеспечивают эти условия (рис. 8.6). При тщательной очистке газа контактная масса сохраняет активность на протяжении нескольких лет. Самая высокая активность катализатора и выгодные температурные условия процесса катализа достигаются в аппаратах со взвешенным (кипящим) слоем.

Подогретый газ, проходя между трубками теплообменников, расположенных в контактном аппарате между полками с контактной массой, нагревается до 450 °С и поступает на верхний слой катализатора, где 75% вещества вступают во взаимодействие.

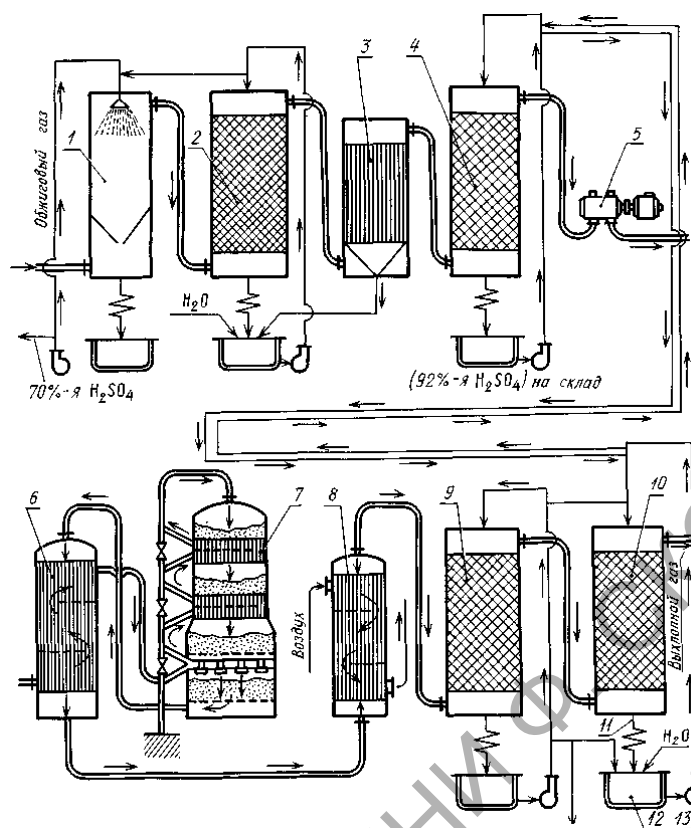
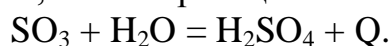


Рис. 8.6 – Схема производства серной кислоты контактным способом
 1, 2 – промывные башни (полая и с насадкой); 3 – электрофильтр; 4 – башня с насадкой; 5 – турбокомпрессор; 6 – теплообменник; 7 – контактный аппарат; 8 – холодильный; 9 – башня для абсорбера; 10 – башня для орошения; 11 – кислотный холодильник; 12 – сборник; 13 – центробежный насос.

Температура газа повышается до 590–600°C. Затем газ направляется во внутренний теплообменник, где охлаждается до 450 – 490°C. Охлажденная смесь $\text{SO}_2 + \text{SO}_3$ подается через второй слой катализатора, на котором продолжается дальнейшее окисление SO_2 в SO_3 . Обычно газ проходит через 3–5 решетчатых полок с контактной массой и расположенными между ними теплообменниками, в результате чего 98% SO_2 превращается в SO_3 . Окисленный газ, имеющий при выходе из контактного аппарата температуру 400 – 430°C, поступает в теплообменник, где охлаждается до 200°C, а затем в холодильник, где его температура снижается до 60°C. Автотермичность процесса окисления SO_2 в SO_3 позволяет эффективно использовать теплоту, выделяющуюся в ходе реакции.

На четвертой стадии процесса производства серной кислоты охлажденный окисленный газ направляется в абсорбционное (поглотительное) отделение цеха. Абсорбцию SO_3 триоксида водой осуществлять нецелесообразно, так как реакция



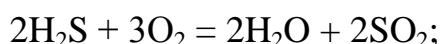
будет протекать в газовой фазе (за счет выделяющейся теплоты вода превращается в пар) с образованием мельчайших капелек кислоты (тумана),

который очень трудно улавливается. Поэтому SO_3 поглощается концентрированной серной кислотой в две стадии.

Процесс получения серной кислоты контактным способом значительно упрощается, если в качестве сырья применять серу, почти не содержащую мышьяка, или сероводород, получаемый при очистке горючих газов и нефтепродуктов. При использовании в качестве сырья выплавленной серы процесс производства серной кислоты включает три стадии: сжигание серы в форсуночных печах; окисление диоксида серы в триоксид в контактных аппаратах; абсорбцию триоксида серы.

Способ получения серной кислоты из сероводорода называется **мокрым катализом** и состоит из следующих основных этапов:

1) сжигания сероводорода:



2) окисления SO_2 в SO_3 в присутствии ванадиевого катализатора и водяных паров, в результате чего образуется серная кислота в виде паров;

3) конденсации серной кислоты при охлаждении паров.

Установка для получения серной кислоты по методу мокрого катализа включает печь для сжигания сероводорода, контактный аппарат для окисления SO_2 в SO_3 и башню с насадкой для конденсации образующихся паров кислоты. Такие установки строят на нефтеперерабатывающих заводах и других предприятиях, вырабатывающих в качестве отходов сероводородные газы.

Получение азотной кислоты. Азотная кислота – в числе самых

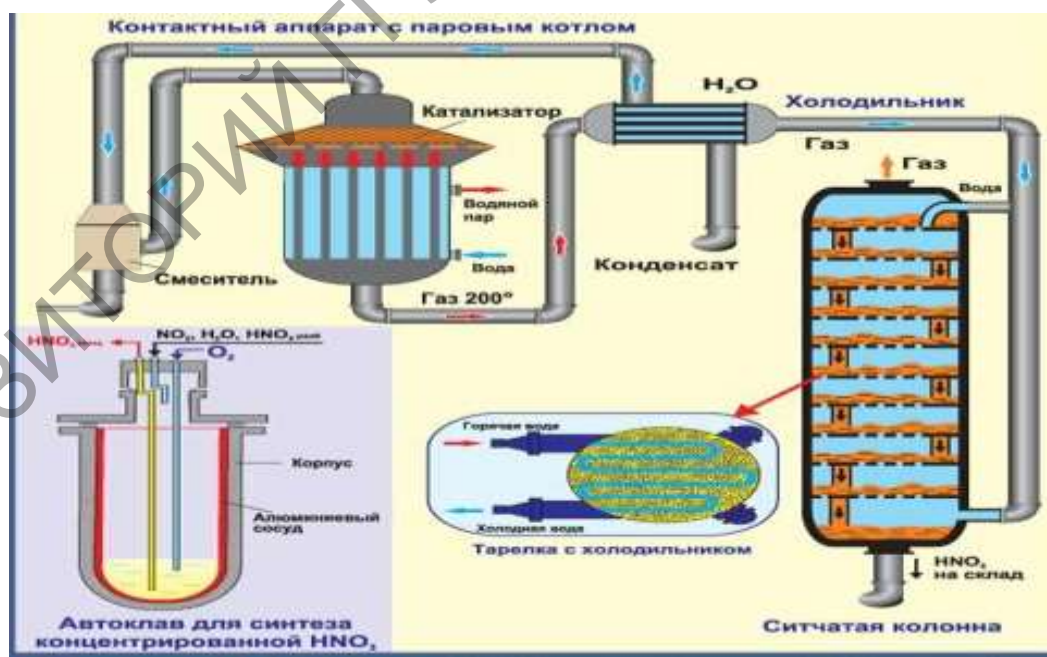


Рис. 8.7 – Схема получения азотной кислоты

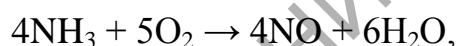
востребованных типов промышленного сырья. Ее производство может осуществляться разными методами – в зависимости от того, в какой разновидности кислота должна поставляться заказчику.

Сырьем для получения азотной кислоты служат аммиак, воздух и вода (рис. 8.7). Синтетический аммиак в большей или меньшей степени загрязнен примесями. Такими примесями являются катализаторная пыль, смазочное масло (при сжатии поршневым компрессором). Для получения чистого газообразного аммиака служат испарительные станции и дистилляционные отделения жидкого аммиака.

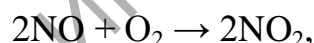
Первый завод по производству азотной кислоты (HNO_3) из аммиака коксохимического производства был пущен в России в 1916 г. В 1928 г. было освоено производство азотной кислоты из синтетического аммиака. Различают производство слабой (разбавленной) азотной кислоты и производство концентрированной азотной кислоты.

Процесс производства разбавленной азотной кислоты складывается из трех стадий:

- 1) конверсии аммиака с целью получения оксида азота



- 2) окисления оксида азота до диоксида азота



- 3) абсорбции оксидов азота водой



Принципиальная технологическая схема процесса приведена на рисунке 8.7. Характерно, что активность к реакции окисления аммиака проявляет подавляющее большинство металлов и их соединений, но высокий выход NO (выше 90%) обеспечивают очень немногие из них. Обладая высокой активностью и селективностью, платина имеет низкую температуру зажигания (около 200°C), хорошую пластичность. Недостаток платины – ее быстрое разрушение при высоких температурах под воздействием больших скоростных потоков реагентов и катализаторных ядов. Это приводит к потерям дорогостоящего катализатора и снижению выхода NO , что и явилось причиной поисков каталитически активных сплавов платины с другими металлами. Проведенные промышленные испытания показали стабильную работу катализаторов из платины с добавками палладия, а также из тройного сплава Pt-Rh-Pd ; это и послужило основанием для их промышленной реализации. Используемые для контактного окисления NH_3 катализаторы изготавливают в виде сеток. Такая форма катализатора удобна в эксплуатации, связана с минимальными затратами металла, позволяет применять наиболее простой и удобный в эксплуатации тип контактного

аппарата. Катализаторы весьма чувствительны к ряду примесей, которые содержатся в аммиаке и воздухе. К таким примесям относятся гидриды фосфора и мышьяка, фтор и его соединения, дихлорэтан, минеральные масла, ацетилен, диоксид серы, сероводород и др. Наиболее сильными ядами катализатора являются соединения серы и фтора. Примеси заметно снижают селективность катализатора, способствуют увеличению потерь платины. Для поддержания стабильной степени конверсии аммиака необходима тщательная очистка аммиачно-воздушной смеси и от механических примесей, особенно от оксидов железа и пыли железного катализатора. Пыль и оксиды железа, попадая на катализаторные сетки, засоряют их, уменьшая поверхность соприкосновения газов с поверхностью катализатора, и снижают степень окисления аммиака.

В процессе реакции окисления аммиака поверхность платиноидных сеток сильно разрыхляется, эластичные нити сеток становятся хрупкими. При этом поверхность сетки увеличивается примерно в 30 раз. Это ведет к повышению каталитической активности катализатора, а затем к разрушению сеток. Практикой установлены следующие сроки работы катализаторных сеток: для работы под давлением 0,73 МПа 8–9 мес.

В основу схемы получения азотной кислоты положен замкнутый энерготехнологический цикл с двухступенчатой конверсией аммиака и охлаждением нитрозных газов под давлением и абсорбцией оксидов азота. Продукция выпускается в виде 60%-ной HNO_3 .

Прямой синтез из оксидов азота. Прямой синтез HNO_3 основан на взаимодействии жидких оксидов азота с водой и газообразным кислородом под давлением до 5 МПа по уравнению



Димер оксида азота (IV) N_2O_4 при атмосферном давлении и температуре 21,5 °С полностью переходит в жидкое состояние. При окислении аммиака полученный NO окисляется в NO_2 , содержание которого в газовой смеси составляет около 11%. Перевести диоксид азота такой концентрации в жидкое состояние при атмосферном давлении не представляется возможным, поэтому для сжижения оксидов азота применяют повышенное давление. Получить концентрированную азотную кислоту перегонкой разбавленной кислоты невозможно. При кипении и перегонке разбавленной азотной кислоты ее можно упарить лишь до содержания 68,4% HNO_3 (азеотропная смесь), после чего состав перегоняемой смеси не изменится. В промышленности перегонку разбавленных водных растворов азотной кислоты осуществляют в присутствии водоотнимающих веществ (концентрированная серная кислота, фосфорная кислота, концентрированные растворы нитратов и др.). Применение водоотнимающих веществ дает возможность понизить содержание водяных паров над кипящей смесью и увеличить содержание паров азотной кислоты, при конденсации которых получается 98%-ная HNO_3 .

Технологическая схема концентрирования азотной кислоты с применением серной кислоты показана на рисунке 8.8.

Большим недостатком концентрирования азотной кислоты с помощью серной кислоты является высокое содержание паров и тумана H_2SO_4 в

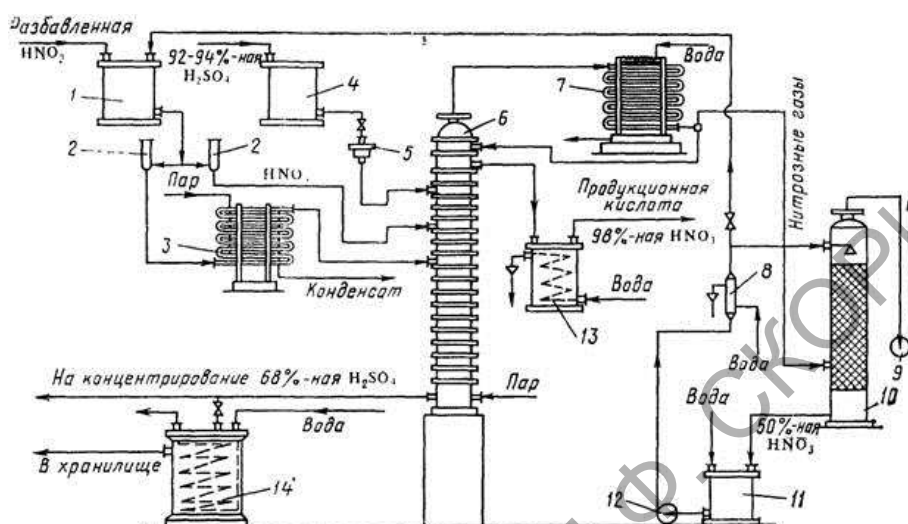


Рис. 8.8 – Схема концентрирования разбавленной азотной кислоты в присутствии серной кислоты

1, 4 – напорные баки для азотной и серной кислоты; 2 – контрольные фонари; 3 – испаритель разбавленной азотной кислоты; 5 – коробка для регулирования подачи кислоты; 6 – концентрационная колонна, 7 – холодильник конденсатор; 8 – холодильник кислоты, циркулирующей в башне; 9 – вентилятор; 10 – поглотительная башня; 11 – сборник; 12 – насос; 13 – холодильник концентрированной азотной кислоты, 14 – холодильник отработанной серной кислоты.

выхлопных газах после электрофильтров. Поэтому серную кислоту заменяют, например, нитратом магния или цинка. В некоторых случаях используется концентрирование азотной кислоты с помощью нитрата магния. Этот способ концентрирования обеспечивает получение чистой концентрированной азотной кислоты без вредных выбросов в атмосферу. Однако у него есть ряд существенных недостатков, не позволяющих использовать такой способ повсеместно. В первую очередь это связано с повышенной по сравнению с другими способами себестоимостью получаемого продукта и проблемы утилизации трудно перерабатываемых твердых отходов.

С ростом давления наблюдается снижение выхода оксида азота (II). Поэтому проектирование и сооружение установок с использованием повышенного давления на стадии конверсии аммиака сдерживались. Вместе с тем использование высокого давления при окислении аммиака позволяет повысить производительность агрегата, уменьшить размеры аппаратов. Этот факт в связи со стремлением к увеличению единичной мощности агрегатов приобретает все большее значение. На современных крупных агрегатах

производства азотной кислоты процесс окисления аммиака осуществляется под давлением 0,41–0,73 МПа.

Схема с парогазовым циклом. Одним из способов уменьшения выбросов и повышения эффективности производства является применение энерготехнологической схемы с парогазовым циклом, в котором в качестве рабочей теплоты используется не только теплота водяного пара, но и продуктов сгорания топлива.

Такая схема реализована в ряде производств химической технологии. К достоинствам этого химико-технологического процесса относятся: 1) использование теплоты промежуточных реакций для сжатия сырья (рекуперация энергии); 2) возможность организовать тщательную очистку отработанных газов. Технологическая схема производства HNO_3 под давлением 0,716 МПа представлена на рисунке 8.9.

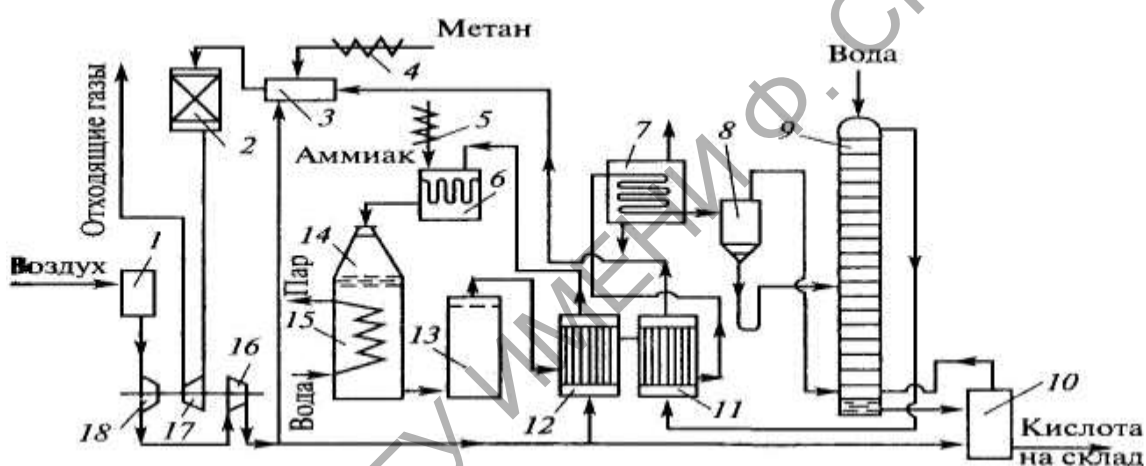


Рис. 8.9 – Схема производства азотной кислоты под давлением 0,716 МПа

1 – фильтр воздуха; 2 – реактор каталитической очистки; 3 – топочное устройство; 4 – подогреватель метана; 5 – подогреватель аммиака; 6 – смеситель аммиака и воздуха; 7 – холодильник-конденсатор; 8 – сепаратор; 9 – абсорбционная колонна; 10 – продувочная колонна; 11 – подогреватель отходящих газов; 12 – подогреватель воздуха; 13 – сосуд для окисления нитрозных газов; 14 – контактный аппарат; 15 – котел-утилизатор; 16, 18 – двухступенчатый турбокомпрессор; 17 – газовая турбина.

Атмосферный воздух проходит тщательную очистку в двухступенчатом фильтре (первая ступень фильтра выполнена из лавсановой ткани, вторая – из ткани Петрянова). Очищенный воздух сжимают двухступенчатым воздушным компрессором. В первой ступени воздух сжимают до 0,35 МПа, при этом он нагревается до 165–175°C за счет адиабатического сжатия. После охлаждения воздух направляют на вторую ступень сжатия, где его давление возрастает до 0,716 МПа.

Газообразный аммиак, полученный путем испарения жидкого аммиака, после очистки от влаги, масла и катализаторной пыли через подогреватель при температуре 150°C также направляют в смеситель. Смеситель совмещен в одном аппарате с поролитовым фильтром. После очистки аммиачно-воздушную смесь с содержанием NH_3 не более 10% подают в контактный аппарат на конверсию аммиака.

Конверсия аммиака протекает на платинородиевых сетках при температуре 870–900°C, причем степень конверсии составляет 96%. Нитрозные газы при 890–910°C поступают в котел-утилизатор, расположенный под контактным аппаратом. В котле за счет охлаждения нитрозных газов до 170 °C происходит испарение химически очищенной деаэрированной воды, питающей котел-утилизатор; при этом получают пар с давлением 1,5 МПа и температурой 230°C, который выдается потребителю.

После котла-утилизатора нитрозные газы поступают в окислитель нитрозных газов. Он представляет собой полый аппарат, в верхней части которого установлен фильтр из стекловолокна для улавливания платинового катализатора. Частично окисление нитрозных газов происходит уже в котле-утилизаторе (до 40%).

В окислителе степень окисления возрастает до 85%. За счет реакции окисления нитрозные газы нагреваются до 300–335°C. Эта теплота используется в подогревателе воздуха. Охлажденные в теплообменнике нитрозные газы поступают для дальнейшего охлаждения в новый теплообменник, где происходит снижение их температуры до 150°C и нагрев выхлопных (хвостовых) газов до 110–125°C. Затем нитрозные газы направляют в холодильник-конденсатор, охлаждаемый оборотной водой. При этом конденсируются водяные пары и образуется слабая азотная кислота. Нитрозные газы отделяют от сконденсировавшейся азотной кислоты в сепараторе, из которого азотную кислоту направляют в абсорбционную колонну на тарелки, а нитрозные газы – под нижнюю тарелку абсорбционной колонны. Сверху в колонну подают охлажденный паровой конденсат.

Образующаяся в верхней части колонны азотная кислота низкой концентрации перетекает на нижележащие тарелки. За счет поглощения оксидов азота концентрация кислоты постепенно увеличивается и на выходе достигает 55–58%, причем содержание растворенных в ней оксидов азота достигает ~1%. Поэтому кислота направляется в продувочную колонну, где подогретым воздухом из нее отдувают оксиды азота, и отбеленная азотная кислота поступает на склад. Воздух после продувочной колонны подается в нижнюю часть абсорбционной колонны.

Степень абсорбции оксидов азота достигает 99%. Выходящие из колонны хвостовые газы с содержанием оксидов азота до 0,11% при температуре 35 °C проходят подогреватель, где нагреваются до 110–145°C и поступают в топочное устройство (камера сжигания) установки каталитической очистки. Здесь газы нагреваются до температуры 390–450°C за счет горения природного газа, подогретого предварительно в подогревателе, и направляются в реактор с двухслойным катализатором, где

первым слоем служит оксид алюминия, с нанесенным на него палладием, вторым слоем – оксид алюминия. Очистку осуществляют при 760 °С.

Очищенные газы поступают в газовую турбину при температуре 690–700°С. Энергия, вырабатываемая турбиной за счет теплоты хвостовых газов, используется для привода турбокомпрессора. Затем газы направляют в котел-утилизатор и экономайзер и выбрасывают в атмосферу. Содержание оксидов азота в очищенных выхлопных газах составляет 0,005–0,008%, содержание CO₂ – 0,23%.

8.3 Получение стекла

Для удовлетворения потребности населения разработаны сотни видов стекол различных составов. Как правило, современные промышленные стекла содержат не менее пяти компонентов, а специальные технические – более десяти.

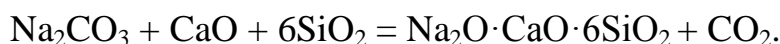
В зависимости от основного используемого стеклообразующего вещества, стекла бывают оксидными (силикатные, кварцевое, германатные, фосфатные, боратные), фторидными, сульфидными и т. д.

Базовый метод получения силикатного стекла заключается в плавлении смеси кварцевого песка (SiO₂), соды (Na₂CO₃) и извести (CaCO₃). В результате получается химический комплекс с составом Na₂O·CaO·6SiO₂.

Кварцевое стекло получают плавлением кремнеземистого сырья высокой чистоты (обычно кварцит, горный хрусталь), его химическая формула – SiO₂. Кварцевое стекло может быть также природного происхождения, образующееся при попадании молнии в залежи кварцевого песка.

Органическое стекло (оргстекло) – пластмасса, получившая свое название за прозрачность, на самом деле отношения к стеклу не имеет. Оптическое стекло – применяют для изготовления линз, призм, кювет и др. Химико-лабораторное стекло – стекло, обладающее высокой химической и термической устойчивостью.

Состав «обычного» стекла обычно выражают формулой Na₂O·CaO·6SiO₂ и получают взаимодействием при сплавлении песка (SiO₂), оксида кальция (негашеной извести) и соды (Na₂CO₃):



Силикат из кремния можно получить растворением кремния в растворе щелочи:



Изменение химического состава стекольного расплава позволяет эффективно регулировать прочностные, теплофизические, диэлектрические, химические и другие свойства стекла. Так, повышение химической стойкости механической прочности достигается за счет увеличения в составе стекла SiO₂, Al₂O₃ и CaO; замена части SiO₂ на PbO придает стеклу повышенный

блеск; введение в состав фторидов позволяет получить глушенное стекло и т.д.

Разнообразие свойств стекол обуславливает и разнообразие используемого сырья. Все сырьевые материалы, применяемые для варки стекла, делят на главные и вспомогательные. Первые вводят в состав шихты (необходимые для данного стекла основные и кислотные оксиды), вторые придают стекломассе специфические свойства, облегчают ее варку и выработку.

Главные стеклообразующие оксиды вводят в состав шихты со следующими видами сырья: SiO_2 с кварцевыми песками или песчаниками; CaO и MgO – с известняками и доломитами; Al_2O_3 – с пигментом или полевым шпатом; Na_2O – с содой; Ca_2O – с поташом; V_2O_3 – с бурой; PbO – с суриком и т. д. Основное требование, предъявляемое ко всем видам сырья – чистота и однородность по составу. Особенно жесткие требования предъявляют к чистоте кремнезёмсодержащего сырья, составляющего до 70% шихты.

К вспомогательным материалам относятся вещества, создающие восстановительную или окислительную среду в стекольной шихте и печной атмосфере, ускоряющей процессы стеклообразования и обесцвечивания стекломассы, и красители. В качестве восстановителя применяют антрацит и кокс, окислителей – нитраты натрия или калия, оксиды мышьяка и сурьмы. Ускоряют процесс стеклообразования добавкой сульфата натрия, фторида кремния и фторида натрия.

Красителями стекла являются соединения металлов, растворимые в стекломассе или образующие в ней взвешенные микрочастицы металлов и их соединений.

Обязательным компонентом шихты является стекольный бой. Стекольную шихту готовят путем дозирования по заданному рецепту сырьевых материалов и тщательного их перемешивания. Смешение шихты производят в смесителях периодического действия: тарельчатых, барабанных, а также конусных.

Важнейшими стадиями процесса варки стекла являются силикатообразование, осветление, гомогенизация и студка стекломассы. Сущность каждой стадии сводится к следующему.

На *первой стадии силикатообразования* по мере нагревания шихты из нее испаряется влага, обезвоживаются гидраты, термически разлагаются некоторые соли (например, нитраты). При $300\text{--}400^\circ\text{C}$ в шихте начинается взаимодействие карбонатов и сульфатов с образованием двойных солей и легкоплавких эвтектик. При дальнейшем повышении температуры в реакции вступают песок и глиноземные материалы с образованием различных силикатов. Одновременно вследствие плавления некоторых солей и эвтектик в шихте появляется расплав, интенсифицирующий взаимодействие компонентов. Уже при температуре порядка 800°C взаимодействие компонентов шихты заканчивается, выделение газов прекращается. За счет жидкой фазы, образующейся при плавлении соды и эвтектических примесей,

происходит спекание шихты. Однако значительная часть кремнезема (до 25%) остается в свободном состоянии. Для обычных натриево-кальциевых стекол стадия силикатообразования завершается при 800–900°C.

На второй стадии стеклообразования при повышенных температурах происходит плавление массы, избыточные зерна кварца и возникшие ранее силикаты растворяются в расплаве. К концу второй стадии при температуре 1100–1200°C шихта представлена прозрачной, но неоднородной по составу стекломассой, пронизанной множеством *газовых* пузырей.

На стадии осветления происходит удаление газов из расплава: крупные пузыри поднимаются на поверхность и лопаются, а мелкие растворяются в расплаве. Для обычных стекол осветление заканчивается при температуре 1400–1500°C.

Структура стекломассы в процессе варки очень неоднородна. Для выравнивания ее химического состава, ликвидации гетерогенных слоев стекломасса проходит стадию гомогенизации. В печах периодического действия она осуществляется перемешиванием стекломассы, в печах непрерывного действия – длительным выдерживанием ее в зоне высоких температур, а также бурлением стекломассы сжатым воздухом. Процессу гомогенизации способствует также перемешивание массы газовыми пузырями в процессе осветления. Осветление и гомогенизация – самые длительные стадии варки стекла.

Завершающая стадия процесса стекловарения – студка – заключается в повышении вязкости стекломассы до пределов, допускающих формирование изделий, за счет снижения температуры до 1000–1200°C.

Для промышленных стекол, вырабатываемых механическими способами, стекломассу получают в непрерывно действующих стекловаренных ваннах печах, а для некоторых специальных видов стекол в печах периодического действия.

Красителями окрашивают стекла в процессе их варки. По механизму действия красители подразделяются на молекулярные и коллоидные.

К молекулярным относятся те красители, которые полностью растворяются в стекломассе, причем окраска таких стекол не меняется при повторной тепловой обработке. Молекулярными красителями являются соединения марганца, придающие стеклу различные оттенки фиолетового цвета; соединения кобальта, придающие стеклу синюю окраску; соединения хрома – окрашивают стекло в зеленый цвет; соединения железа – придают стеклу разные цвета в зависимости от валентного состояния: оксид железа (II) FeO – сине-зеленый, оксид железа (III) Fe_2O_3 – желтый или коричневый, а в смеси с углем и серой – оранжевый, смесь двух оксидов железа – зеленый; соединения урана – сообщают стеклу желто-зеленоватый цвет. Оксиды редкоземельных элементов применяют в качестве молекулярных красителей особенно в производстве прозрачной сортовой посуды и высокохудожественных изделий. Наиболее часто используются оксиды: церия (IV) CeO_2 (придает стеклу желто-золотистый цвет); празеодима Pr_2O_3 (окрашивает в зелено-золотистый цвет); неодима Nd_2O_3 (в сиренево-красный

цвет). Из соединений меди используют только оксид меди (II) CuO , который окрашивает стекло в зеленовато-голубой цвет.

К коллоидным красителям относятся соединения, которые в процессе варки равномерно распределяются в толще стекломассы в виде мельчайших коллоидных частиц. В качестве коллоидных красителей используют соединения селена, окрашивающие стекло в красный и розовый цвета (стекла красного цвета называют селеновым рубином; розового – розалином); соединения меди, чаще всего оксид меди (I): в восстановительных условиях при добавлении в стекломассу кроме оксида меди еще и винного камня, олова или оксида олова, оксид меди (I) придает стеклу ярко-красный цвет (такое стекло называется медный рубин) в окислительных условиях (т.е. без указанных добавок) стекло приобретает синюю окраску, интенсивность окраски зависит от концентрации Cu_2O (в пределах 0,3–1,5%). Соединения серебра при концентрации 0,05–0,1% и в присутствии восстановителя придают стеклу золотисто-желтую окраску; соединения золота окрашивают свинцовые стекла в зависимости от концентрации (0,01–0,02%) от нежно-розового до темно-красного цвета, стекло интенсивного красного цвета называется золотым рубином.

Глушители вводят в стекломассу для придания стеклу светорассеивающих свойств. В качестве глушителей чаще всего используют соединения фтора и фосфора. Обесцвечиватели устраняют нежелательные желто-зеленые оттенки, которые придает стеклу примеси, например, оксиды железа.

Лекция 9 Катализ в химическом синтезе

9.1 Сущность явления катализа и основные понятия каталитической химии

9.2 Механизмы каталитических реакций, гомогенный катализ

9.3 Гетерогенный катализ. Основные типы катализаторов, электрокатализ и фотокатализ

9.1 Сущность явления катализа и основные понятия каталитической химии

Явление катализа – основа существования живой клетки. Без каталитической химии трудно представить химическую промышленность, в которой более 90% всех процессов – каталитические процессы.

В отличие от других разделов химии в теории катализа пока не существует общей теории, способной заранее предсказать, будет ли данное вещество ускорять какую-либо реакцию. Выбор состава катализатора для определенной реакции является очень сложной проблемой, решаемой пока главным образом эмпирическим путем.

Широко известны теории катализа такие, как мультиплетная теория Баландина, теория активных ансамблей Кобозева, теория катализа на

полупроводниках Доудена и многие другие теоретические концепции являются не общими, а частными моделями, относящимися к сравнительно узкому кругу каталитических систем. Но и эти частные теории лишь объясняют опытные факты. Даже сейчас, когда новейшие экспериментальные методы позволяют подойти к изучению процессов катализа, а также самих катализаторов на атомно-молекулярном уровне и в масштабе реального времени, природа не открывает тайну, как она это делает, однако известно, что с участием катализатора скорость некоторых реакций увеличивается в 10 млрд. раз.

Термин «катализ» был введён в 1835 году шведским ученым Й.Я. Берцелиусом. Первые сообщения о синтезах серного эфира и этилена из этанола с применением кислотных катализаторов относятся к XVI–XVII векам. В 1806 французские химики Н. Клеман и Ш. Дезорм открыли каталитическое действие оксидов азота на окисление сернистого газа в камерном процессе получения серной кислоты. Вместе с тем, историю кислотного катализа принято отсчитывать от классической работы К. Кирхгофа по сернокислотному гидролизу крахмала, результаты которой он доложил в 1811 г. в Российской Академии наук. В 1814 г. им же было установлено, что эту реакцию может катализировать диастаза из ячменного солода, – так было положено начало изучению биологических катализаторов – ферментов. В 1818 г. французский химик Л. Тенар установил, что большое число твёрдых тел оказывает ускоряющее действие на разложение растворов перекиси водорода, а английский химик Г. Дэви открыл способность паров спирта и эфира окисляться кислородом на платине. В 1822 г. немецкий химик И. Дёберейнер установил, что водород и кислород соединяются на платине при обычной температуре. За этим последовало открытие и ряда других примеров резкого положительного действия веществ на скорость или возникновение химических реакций. Это привело к выделению особой группы явлений, названных немецким химиком Э. Мичерлихом контактными (1833) и шведским химиком И. Берцелиусом каталитическими (1835).

Началом сознательного применения металлов для ускорения химических реакций считают работы Л. Тенара, братьев Дэви и И. Деберайнера (1813–1823). История катализа комплексами тяжелых металлов начинается с открытого М. Г. Кучеровым в 1881 г. катализа реакции гидратации ацетилена солями ртути.

Первые обобщения фактов каталитического действия были сделаны Л. Митчерлихом и Й.Я. Берцелиусом в 1834–1835 гг. С этого момента явление катализа стало объектом науки и основой каталитических методов проведения химических реакций.

Явление катализа настолько поражало химиков, что для его объяснения (особенно в случае катализа твердыми телами) пытались найти какие-то особые свойства твердых тел: активные центры на поверхности (Х.С. Тэйлор, 1925–1930 гг.), дублиеты и мультиплеты поверхностных атомов с их геометрическим и энергетическим соответствием реагирующим молекулам

(А.А. Баландин, 1929 – 1967 гг.), полупроводниковые свойства твердых тел (К. Хауффе, С.З. Рогинский, Ф.Ф. Волькенштейн, 1938–1950 гг.).

Несмотря на то, что такие исследователи, как В. Оствальд, П. Сабатье и В.Н. Ипатьев (конец XIX – начало XX века) стояли на позициях химической природы катализа, только в конце 50-х годов XX века стало окончательно ясно, что катализ химическое явление.

Катализ – химическое явление, суть которого заключается в изменении скоростей химических реакций при действии некоторых веществ (их называют *катализаторами*).

Катализатор:

1) изменяет скорость химической реакции и увеличивая, и уменьшая ее;
2) участвует в химической реакции, но не изменяет свой качественный и количественный состав;

3) снижает энергию активации химической реакции;

4) ведет реакцию по пути, по которому процесс без катализатора никогда не смог бы пройти, с образованием специфических промежуточных продуктов;

5) оказывает влияние на продукты химического процесса – это явление называется «специфичность действия»;

6) не оказывает влияние на смещение химического равновесия, *так как он одинаково хорошо ускоряет как прямую, так и обратную реакции*;

7) обладает избирательностью или селективностью, т.е. катализатор способен изменять скорость одной из нескольких возможных реакций.

Различают положительный катализ (ускорение реакций) и отрицательный катализ (замедление реакций). Обычно термин «катализ» относят именно к положительному катализу, а отрицательный называют *ингибированием*. Соответственно «отрицательные катализаторы» называются *ингибиторами*.

Важное свойство катализаторов заключается в способности повышать избирательность или *селективность* протекания реакций.

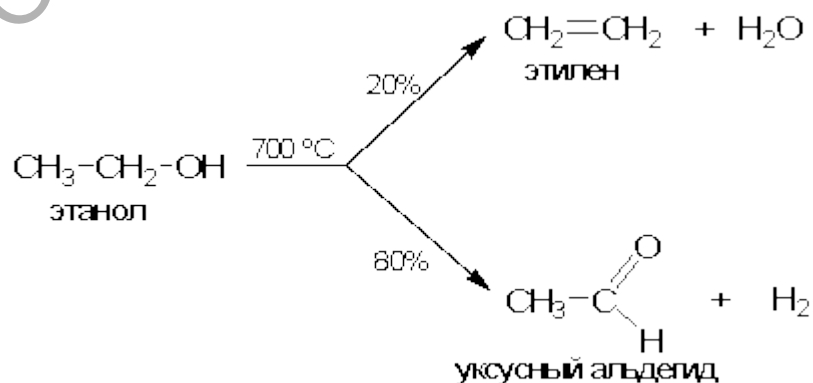


Рис. 9.1 Реакция разложение этилового спирта при различных температурах

В качестве примера селективности рассмотрим реакцию разложения этилового спирта $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (рис. 9.1). Без катализатора эта реакция идет с

трудом (нужна высокая температура) и не селективно. Один путь реакции приводит к образованию этилена $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ и воды H_2O , другой – уксусного альдегида CH_3CHO и водорода H_2 .

При пропускании паров этанола через накалившую до 700°C стеклянную трубку обе реакции идут параллельно. Примерно 20% этанола превращается в этилен и воду, а 80% – в уксусный альдегид и водород. Такие жесткие условия характерны для реакций с высокой энергией активации E_a . В свою очередь, E_a тем выше, чем более неустойчивыми являются промежуточные соединения, образующиеся на пути от реагентов к продуктам. Образование этилена из этанола без катализатора идет с образованием очень неустойчивых промежуточных продуктов. Применение катализатора – твердого оксида алюминия Al_2O_3 – заставляет реакцию идти по другому пути, где промежуточные продукты уже более устойчивы и, следовательно, меньше энергия активации реакции (рис.9.2).

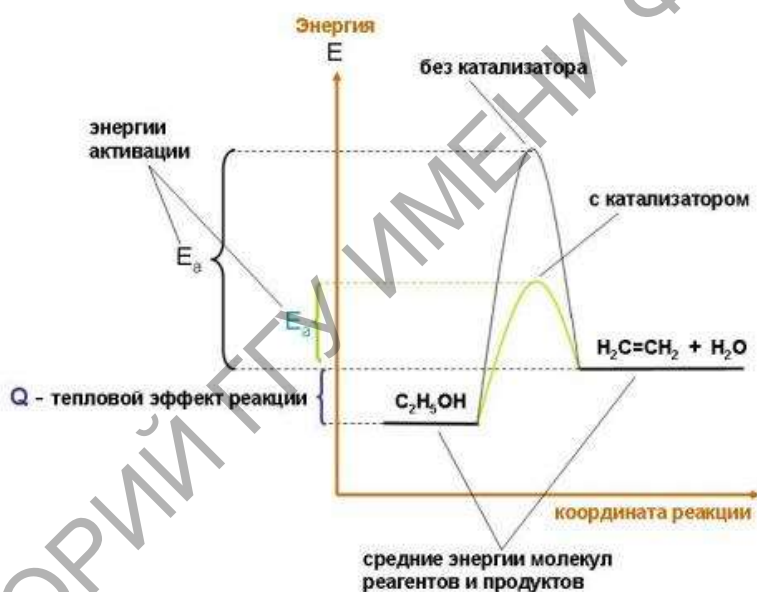
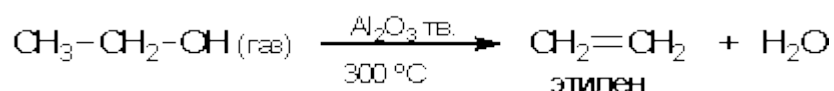


Рис. 9.2 Энергетическая схема реакции разложения этилового спирта

В присутствии катализатора Al_2O_3 реакция разложения этанола протекает по пути с меньшей энергией активации E_a , чем без катализатора. Тепловой эффект реакции при этом не меняется. Подобная закономерность характерна не только для эндотермических, но и для экзотермических реакций.

В присутствии Al_2O_3 реакция заметно ускоряется и уже нет необходимости нагревать наполненную катализатором трубку до 700°C – реакция с хорошей скоростью идет при 300°C . Но это еще не весь эффект от применения катализатора. Реакция теперь идет с образованием этилена и воды, а уксусный альдегид и водород в этом случае не образуются. Таким

образом, катализатор позволяет проводить реакцию разложения этанола селективно:



Среди множества требований к промышленным катализаторам следует отметить три главных:

- 1) каталитическая реакция должна протекать с заметной скоростью (активность катализатора);
- 2) скорость основной реакции должна существенно превышать скорости всех остальных реакций (селективность действия катализатора);
- 3) активность катализатора не должна заметно снижаться во времени (стабильность работы катализатора, время его жизни).

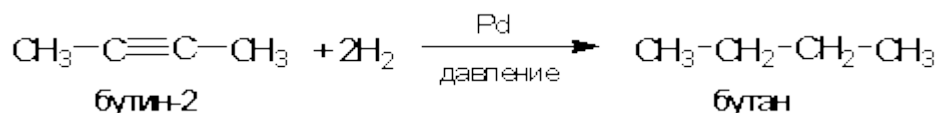
Активность катализатора прежде всего характеризуется скоростью каталитической реакции v (моль/л · с). Для сравнения активности различных катализаторов используют величину A , называемую частотой оборотов катализатора. Эту величину обычно получают как отношение начальной, или стационарной, скорости реакции v к начальной концентрации катализатора C_0 (моль/л):

$$A = \frac{v}{C_0}$$

Строго говоря, для определения A надо знать не общее количество загруженного катализатора, а число молей активной в катализе формы катализатора или количество молей активных центров на единице поверхности или в единице объема твердого катализатора. Величина $1/A$ характеризует время одного оборота, т.е. одного каталитического цикла. Очевидно, что чем больше величина A , тем меньшее количество катализатора можно использовать в процессе. Величина A меняется в случае химических катализаторов в очень широком диапазоне от 10^{-3} до 10^4 с^{-1} . Чем выше величина A , тем меньше может быть допустимое время жизни катализатора.

Существуют каталитические яды. Во многих случаях каталитическими ядами являются даже не продукты реакции, а различные примеси в исходных веществах. Например, для платиновых катализаторов такими каталитическими ядами являются примеси циановодорода (HCN), сероводорода (H_2S), соединений мышьяка, селена, теллура и др.

В ряде случаев катализатор специально «отравляют» – то есть частично подавляют его активность дозированным введением каталитических ядов, чтобы заставить реакцию идти в нужном направлении. Например, реакция присоединения водорода к тройной связи с не «отравленным» палладиевым катализатором не останавливается на стадии получения алкенов и дает алканы:



Добавление к измельченному палладию оксида свинца (II) PbO и некоторых других каталитических ядов позволяет остановить реакцию гидрирования на стадии получения соединений с двойной связью. Поиск и приготовление таких катализаторов – настоящее искусство, поэтому не удивительно, что многие катализаторы носят имена своих создателей. Например, палладиевый катализатор для неполного восстановления алкинов называется катализатором Линдлара.

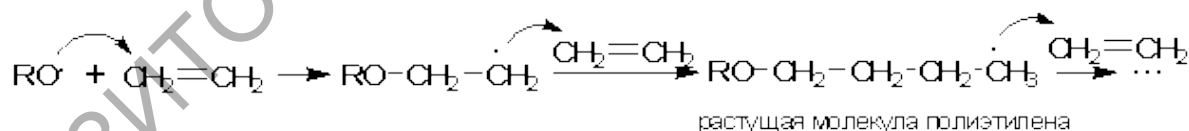
В синтезе аммиака применяется не чисто железный катализатор, а с добавками оксидов Al₂O₃ и K₂O. Эти оксиды служат *промоторами*.

Промоторы – это вещества, сами по себе не являющиеся катализаторами данной реакции, но усиливающие действие основного катализатора.

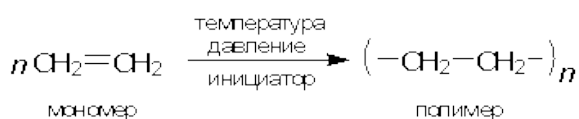
Среди веществ, которые не следует путать с катализаторами, следует упомянуть *инициаторы* химических реакций.

Инициаторы – вещества, в ряде случаев необходимые для возбуждения химической реакции, которая далее происходит без посторонней помощи. Инициаторы расходуются в ходе реакции, однако их требуется намного меньше, чем реагентов.

В отличие от катализаторов, инициаторы расходуются в ходе реакции, но их требуется очень немного, поскольку они служат всего лишь «спусковым крючком» начала химического процесса. Например, полимеризацию этилена можно осуществить в присутствии небольшого количества вещества-инициатора, способного распадаться с образованием свободных радикалов – частиц с неспаренным электроном. Такой активный радикал (например, RO[•]), присоединяясь к единственной молекуле этилена, способен вызвать множество последующих реакций присоединения других молекул этилена:



В более короткой форме реакцию получения полиэтилена можно выразить уравнением:



В результате происходящей сшивки молекул этилена образуются длинные макромолекулы полиэтилена с молекулярной массой от 30000 до 800000 в зависимости от условий реакции. На конце каждой такой

гигантской молекулы имеется «пришитый» к ней инициатор, однако его содержание в общей массе полиэтилена ничтожно мало.

9.2 Механизмы каталитических реакций, гомогенный катализ

Выяснение механизма реакции – это установление строения короткоживущих промежуточных частиц, возникающих на пути от реагентов к продуктам реакции. Такие неустойчивые промежуточные вещества часто невозможно выделить, но они могут быть изучены косвенными методами. Именно от строения и устойчивости (или неустойчивости) промежуточных соединений зависит скорость любой реакции и выбор того или иного ее направления.

В реакции дегидрирования этанола реагент (этанол) и катализатор (порошкообразный оксид Al_2O_3) при $300^\circ C$ находятся в разных фазах – газообразной и твердой. В этом случае мы имеем дело с *гетерогенным катализом*. Если же реагенты и катализатор находятся в одной фазе – например, оба являются газами или оба растворены в каком-либо растворителе, то говорят о *гомогенном катализе*.

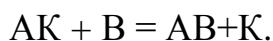
При гомогенном катализе действие катализатора объясняет *теория активного комплекса*. Согласно теории, действие катализатора связано с тем, что он вступает во взаимодействие с реагирующими веществами с образованием промежуточных соединений – так называемый активный или активированный комплекс, в котором ослаблены химические связи. Это облегчает его реакцию со вторым реагентом и приводит к снижению энергии активации, т. к. на образование активного комплекса с катализатором нужно затратить гораздо меньше энергии, чем на образование активного комплекса между исходными веществами. Такие реакции идут по стадиям. Рассмотрим схему, иллюстрирующую теорию активного комплекса. Пусть протекает реакция



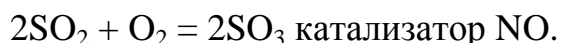
На первой стадии катализатор вступает во взаимодействие с исходным веществом образуя активный комплекс:



На второй стадии идет разрушение активного комплекса и образуется продукт реакции, а катализатор остается после реакции в неизменном виде:



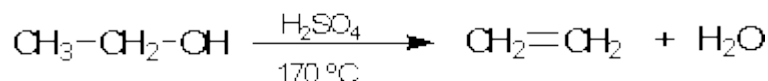
Например:



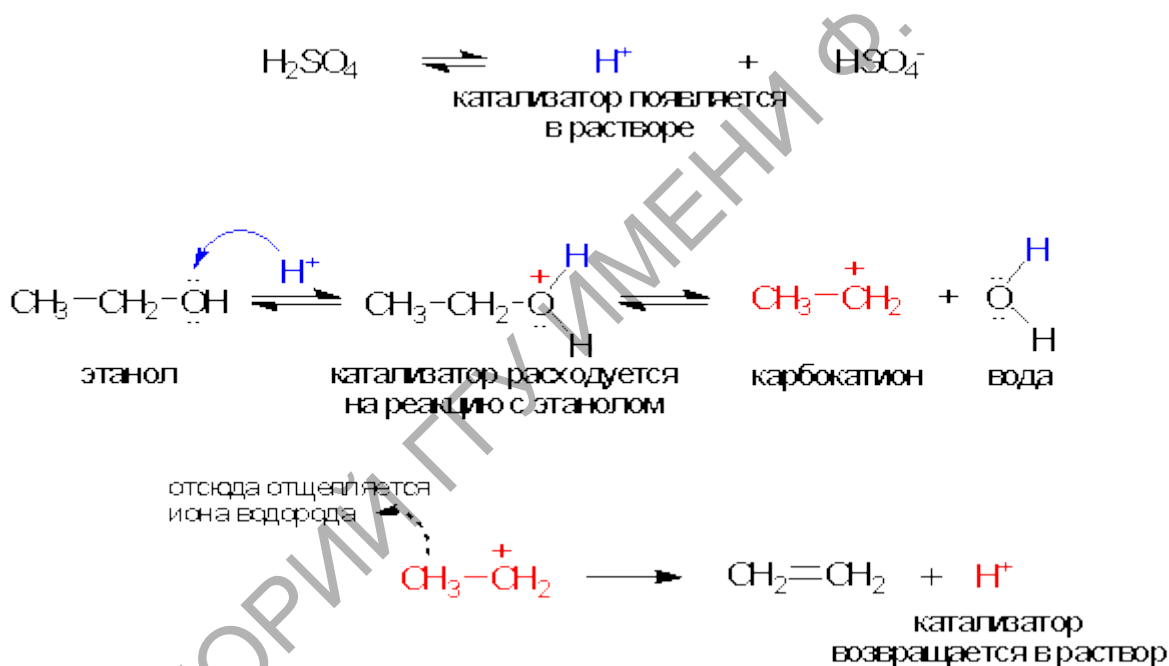
Первая стадия $NO + O_2 = NO_2$ (активный комплекс).

Вторая стадия $\text{NO}_2 + \text{SO}_2 = \text{SO}_3 + \text{NO}$.

Второй пример – использование серной кислоты H_2SO_4 в качестве *гомогенного* катализатора позволяет получать этилен из этанола при 170°C . Это говорит о еще более значительном снижении энергии активации в сравнении с использованием катализатора Al_2O_3 в примере с этиловым спиртом, приведенным ранее и ускорении реакции:



Реакцию проводят в растворе. Катализатором здесь является даже не сама серная кислота, а образующиеся при ее диссоциации ионы водорода H^+ :

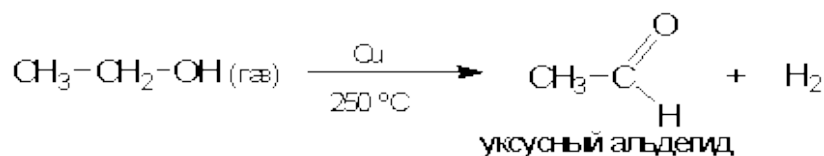


Мы видим, что в реакционную среду в виде иона H^+ вернулся уже не тот атом водорода, который начинал реакцию. Но серной кислоте безразлично происхождение своих водородных ионов – в ходе реакции она осталась неизменной.

Каким образом этанол при 170°C может оставаться в растворе? Ведь температура его кипения даже ниже, чем у воды: 78°C . Однако ошибки здесь нет. Дело в том, что серную кислоту при получении этилена используют не только как катализатор, но и как растворитель. Отогнать этанол из такого раствора практически невозможно – раньше начинается реакция его разложения (дегидратации). Выделяющаяся вода поглощается серной кислотой с выделением энергии, поэтому энергетический профиль реакции, строго говоря, уже не такой, как показан на рисунке 9.2. Но сути дела это не

меняет: ускорение реакции достигается за счет снижения энергии активации реакции дегидратации по сравнению с такой же реакцией без катализатора.

Интересно, что при использовании в качестве катализатора металлической меди превращение этанола удается селективно направить по другому пути – с образованием уксусного альдегида и водорода. В данном случае мы имеем дело уже с гетерогенным катализом:



Эта реакция эндотермическая, как и реакция дегидратации. Однако при *каталитическом* дегидрировании, по сравнению с реакцией без катализатора, возникает новый, весьма важный фактор: выделяющийся в реакции водород тут же окисляется на меди кислородом воздуха с выделением большого количества теплоты. Это приводит к тому, что суммарный тепловой эффект всей последовательности реакций оказывается экзотермическим. Избыточной теплоты выделяется так много, что медная спираль (катализатор) в ходе реакции раскаляется.

Мультиплетная теория катализа (первые публикации 1929 г.) предполагает промежуточное взаимодействие реагирующих веществ с несколькими атомами на поверхности твёрдых катализаторов и придает решающее значение соответствию расстояний между атомами в молекулах реагентов и параметров кристаллической структуры катализатора. В дальнейшем теория была дополнена представлением о необходимости определенного соответствия энергий связей, разрывающихся и образующихся в результате реакции, и энергий связей реагентов с катализатором при промежуточном взаимодействии.

Значительное распространение в 50-х гг. получило представление о зависимости каталитической активности твердых катализаторов, обладающих полупроводниковыми свойствами, от их электрических характеристик – так называемая **электронная теория катализа**. По этой теории предполагается, что промежуточное взаимодействие реагентов с катализатором осуществляется при участии электронов проводимости твердого катализатора и поэтому зависит от его коллективных электронных свойств – расположения энергетических зон и локальных уровней электронов, работы выхода электрона, концентрации носителей тока и других параметров.

9.3 Гетерогенный катализ. Основные типы катализаторов, электрокатализ и фотокатализ

При **гетерогенном** катализе ускорение процесса обычно происходит на поверхности твердого тела – катализатора, поэтому активность катализатора зависит от величины и свойств его поверхности. Механизм гетерогенного

катализа сложнее, чем у гомогенного. Считают, что не вся поверхность катализатора обладает одинаковой каталитической активностью. А только отдельные участки – активные центры на которых протекает процесс.

Механизм гетерогенного катализа включает пять стадий, причем все они обратимы:

- 1) диффузия реагирующих веществ к поверхности твердого вещества;
- 2) физическая адсорбция на активных центрах поверхности твердого вещества реагирующих частиц и затем хемосорбция их;
- 3) химическая реакция между реагирующими частиц;
- 4) десорбция продуктов с поверхности катализатора;
- 5) диффузия продукта с поверхности катализатора в общий поток.

При наличии двух фаз (жидкость-жидкость, жидкость-твердое тело) используют также катализаторы – переносчики реагентов из одной фазы в другую (межфазный катализ).

При этом катализаторы межфазного переноса выполняют не только физическую (транспортную) функцию, но и существенно влияют на реакционную способность переносимой частицы.

В гетерогенном катализе большую роль играет *адсорбция*, т.е. концентрирование веществ на поверхности раздела между ними. Например, адсорбция молекул газа происходит на поверхности твердого пористого катализатора. Благодаря адсорбции на поверхности катализатора растет концентрация реагирующих частиц, что уже само по себе может приводить к ускорению реакции. Поэтому важным фактором в гетерогенном катализе является площадь поверхности катализатора, его пористость. Чем больше поверхность, тем выше каталитическая активность твердого катализатора. Количество взятого катализатора тоже влияет на скорость реакции.

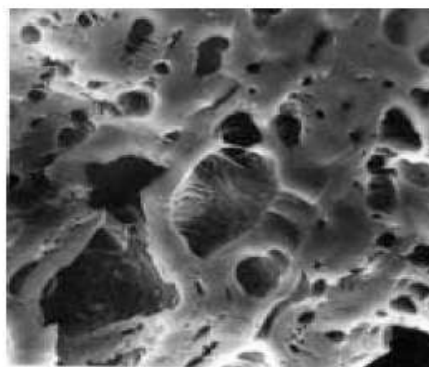


Рис. 9.3 Электронно-микроскопическая фотография поверхности активированного угля

Поверхность с макроскопической точки зрения является объектом с очень сложным рельефом, а твердое тело обычно имеет развитую пористую структуру. Это очень хорошо демонстрирует электронно-микроскопическая фотография поверхности активированного угля (типичный катализатор или носитель в гетерогенном катализе) (рис. 9.3).

Даже на поверхности монокристаллов металлов существуют площадки, выступы, ступеньки и трещины (рис. 9.4). Это сказывается на геометрии окружения различных атомов и, естественно, на их реакционной способности.



Рис. 9.4 Геометрия поверхности монокристалла

На поверхности катализатора идет повышение химической активности адсорбированных молекул по сравнению с их обычным состоянием. Каким образом происходит повышение активности, понятно не всегда. Однако можно предположить, что образуются непрочные промежуточные соединения реагента с катализатором, в которых химические связи внутри реагента ослаблены и тем самым повышена его химическая активность.

Адсорбированные молекулы изменяются так же сильно, как и в процессах комплексообразования (особенно с кластерами металлов). Например, молекула бензола (средняя длина связи C–C = 1,40 Å), взаимодействуя с 4 атомами Rh на поверхности, растягивается так, что длины двух противоположных связей C–C становятся равными 1,63 Å (больше простой C–C-связи в этане), а длины 4 других C–C-связей равны 1,45 Å.

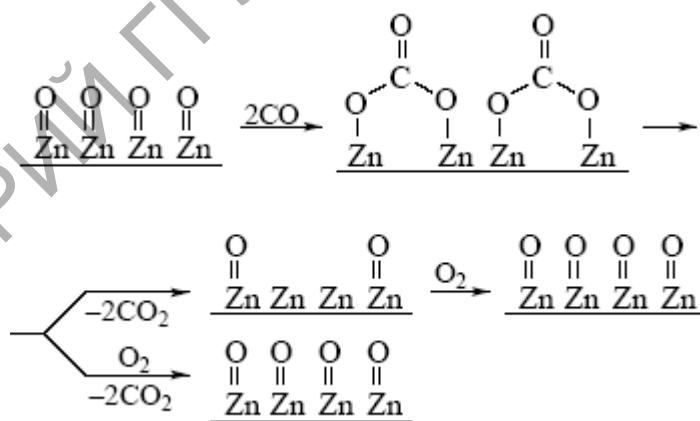


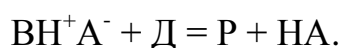
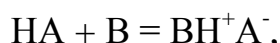
Рис.9.5 Окисление оксида углерода (II) на катализаторе ZnO.

Простейший механизм реакции окисления CO на поверхности оксида цинка описывается схемой, представленной на рисунке 9.5. Вначале происходит образование поверхностных карбонатов, распад которых ускоряется адсорбирующимся кислородом.

Практически все катализаторы можно разделить на 5 типов, учитывая особенности их строения и механизма катализа.

1. **Кислоты и основания** (гомогенные и гетерогенные катализаторы) – протонные кислоты Бренстеда (НА) в водных и неводных средах, апротонные кислоты Льюиса–Усановича (BF_3 , RI), протонные и апротонные центры твердых оксидов ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, цеолиты), любые типы оснований (в том числе твердые – MgO , CaCO_3 , анионообменные смолы).

Кисотно-основной катализ относится к очень распространенному и к наиболее изученному типу катализа. В катализе с участием протонных кислот Бренстеда (НА) субстрат реакции (реагент) выступает в качестве основания и первой стадией является протонирование реагента. Протонированный реагент (В) переходит в более реакционно-способное состояние и превращается далее через одно или несколько промежуточных соединений:



Общее уравнение: $\text{В} + \text{Д} = \text{Р}$, катализатор НА.

Любое органическое и неорганическое соединение может выступать в роли основания, однако, чем слабее основность соединения, тем более сильная кислота требуется для его протонирования. Так, очень сильные протонные кислоты («суперкислоты»), образующиеся в системах HF-SbF_5 , ($\text{H}^+[\text{SbF}_6^-]$), и $\text{HSO}_3\text{F-SbF}_5$ ($\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}^+[\text{SbF}_5(\text{OSO}_2\text{F})^-]$) протонируют в мягких условиях даже парафины. За исследования карбокатионов в растворах «суперкислот» Дж. Ола получил Нобелевскую премию.

На поверхности ряда оксидов ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – алюмосиликаты) присутствуют протонные и апротонные кислотные центры. При этом сила протонных центров ряда алюмосиликатов может приближаться к силе концентрированной серной кислоты. Особенно интересный тип кристаллических алюмосиликатов (цеолитов) широко применяется в промышленном катализе.

2. **Комплексы металлов** (гомогенные и гетерогенные катализаторы) – ML_n , M_mL_n .

Металлокомплексный катализ – быстроразвивающаяся область каталитической химии. Более 50 крупнотоннажных промышленных процессов используют гомогенные или гетерогенные металлокомплексные катализаторы. Химия комплексных соединений (координационная химия) и химия металлоорганических соединений являются основой этой области каталитической химии.

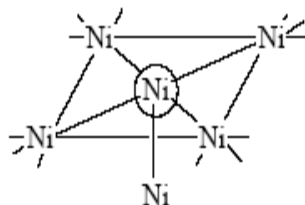
Роль металлоорганических соединений в катализе особенно оценили после открытия гомогенных и гетерогенных катализаторов для стереоспецифической полимеризации олефинов и диенов – $\text{TiI}_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Авторы этих каталитических систем К. Циглер и Дж. Натта.

3. **Твердые соединения металлов** типа $\text{M}_m\text{Э}_n$, где $\text{Э} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}, \text{As}, \text{P}, \text{C}, \text{N}, \text{Si}, \text{B}, \text{H}$, – гетерогенные катализаторы.

4. **Металлические катализаторы** (гетерогенные) – нанесенные на инертных носителях ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$) или массивные металлы и сплавы.

Гетерогенный катализ металлами и оксидами металлов.

В случае металлического катализатора атом металла (или группа атомов) на поверхности реагирует как локальный активный центр с молекулой реагента, однако этот атом окружен другими атомами (как лигандами), которые меняют свойства реагирующего атома.



Так же влияют атомы кислорода на свойства металла в оксиде. В решетке оксида металла присутствуют различные дефекты, примеси, что приводит к появлению небольшого количества ионов металла в более низких или в более высоких степенях окисления (в объеме и на поверхности). Например, в оксиде хрома (Cr_2O_3) могут присутствовать ионы Cr^{2+} (лишние электроны) и ионы Cr^{4+} , Cr^{5+} , Cr^{6+} (электронные вакансии).

При этом реагент (молекула углеводорода, например) реагирует с Cr^{2+} и Cr^{4+} по-разному, образуя гидрид-ион в первом случае ($\text{Cr}^{3+}-\text{H}^-$) и протон во втором ($\text{Cr}^{3+}-\text{OH}^+$) и радикал R (свободный или связанный с ионами хрома).

5. **Ферменты** (гомогенные и гетерогенные). Активные центры фермента формируются в результате стягивания в одну область пространства различных функциональных групп, принадлежащих различным аминокислотным фрагментам молекулы белка ($\sim\text{COOH}$, $\sim\text{OH}$, $\sim\text{NH}_2$, $\sim\text{SH}$, \sim имидазол и др.). Активный центр располагается в виде щели в глобуле белковой молекулы. В некоторых ферментах и коферментах (молекулах, выполняющих роль специфических реагентов, регенерируемых в ходе реакций с другими ферментами) присутствуют ионы металлов (Fe, Cu, Zn, Mo, V, Co и др.), окруженные макролигандами. Одним из таких кобальт-содержащих коферментов является витамин B_{12} . Наряду с высокой частотой оборотов фермента (A) при относительно небольшом времени жизни ферментам свойственна высокая специфичность по отношению к определенному субстрату и высокая специфичность к типу реакции.

Высокие активность и селективность действия фермента достигаются благодаря высокой степени организации активного центра и некоторым особенностям действия белковых катализаторов:

а) первичное связывание реагента в активном центре весьма специфично;

б) молекула реагента, попав в активный центр, вызывает изменение структуры белковой молекулы и подстраивает «под себя» геометрию активного центра так, чтобы дальнейшее превращение было наиболее выгодным (протекало с большей скоростью);

в) в активном центре на молекулу реагента обычно синхронно действуют несколько активных групп (кислотных, основных, нуклеофильных каталитических центров), что напоминает действие сварочных роботов на конвейере сборки автомобилей.

Роль объединения различных групп в одном катализаторе и синхронного их действия давно известна и в химическом кислотно-основном катализе.

Особый случай катализа – ускорение реакции при воздействии продукта реакции или одного из промежуточных веществ, образующихся при реакции.

Стереоселективные катализаторы позволяют не просто контролировать состав конечного продукта, но и способствуют образованию молекул определенной формы и зачастую сильно влияют на физические свойства продукта, такие как прочность, твердость, пластичность, а также на активность биологических объектов.

В **электрокатализе** реакция протекает на поверхности электрода в контакте с раствором и под действием электрического тока. В нем в отличие от гетерогенного катализа возможно управление химическим процессом при изменении электрического тока. Например, нанесенный тонкопленочный слой рутения в качестве каталитического покрытия существенно сокращает потребление энергии в производстве хлора и щелочи.

При **фотокатализе** химическая реакция стимулируется энергией поглощенного излучения, и она может происходить на поверхности твердого тела (в том числе и на поверхности электрода) или в жидком растворе.

Кроме большой активной поверхности, катализаторы должны иметь небольшую массу, высокую прочность и обтекаемость. Совокупностью таких свойств обладают перспективные катализаторы – искусственные цеолиты (*молекулярные сита*) и пористая керамика. Разработка *молекулярных сит* – одно из перспективных направлений повышения эффективности катализа. Молекулярные сита – природные или синтетические материалы, содержащие алюминий, кремний и кислород (алюмосиликаты) и включающие мельчайшие пустоты и каналы, образующие пористую структуру. Попавшие внутрь пустот и каналов молекулы вступают в химическую реакцию, которая при обычных условиях возможна только при высокой температуре. Форма и размер внутренних полостей не только влияют на селекцию реагентов, но и ограничивают размер частиц конечного продукта, т.е. молекулярные сита – селективные катализаторы. Они применяются, например, для производства высокооктанового бензина в результате крекинга и для превращения полученного из древесины метанола в бензин.

Для сохранения окружающей среды нужны не только каталитические конверторы для очистки выхлопных газов автомобилей, но и эффективные катализаторы для удаления оксидов серы из заводских дымов и очистки воды.

Лекция 10. Нефтехимический синтез (УСР 3)

- 10.1 Термический крекинг
- 10.2 Каталитический крекинг
- 10.3 Пиролиз

10.1 Термический крекинг

Крекинг (англ. *cracking*, расщепление) – это высокотемпературная переработка нефти и ее фракций с целью получения, как правило, продуктов меньшей молекулярной массы – моторных топлив, смазочных масел и др., а также сырья для химической и нефтехимической промышленности. Крекинг протекает с разрывом связей С–С и образованием свободных радикалов или ионов. Одновременно с разрывом связей С–С происходит дегидрирование, изомеризация, циклизации, полимеризация и конденсация как промежуточных, так и исходных веществ. В результате последних двух процессов образуются так называемый крекинг-остаток (фракция с температурой кипения более 350°C) и нефтяной кокс.

Первая в мире промышленная установка непрерывного термического крекинга была создана и запатентована инженером В.Г. Шуховым и его помощником С.П. Гавриловым в 1891 году. Первые отечественные промышленные установки крекинга построены В.Г. Шуховым в 1934 году на заводе «Советский крекинг» в Баку.

Наиболее благоприятная температура для крекинга – 425-475°C. Однако если просто нагревать сырую нефть до такой высокой температуры, большая часть ее испарится. Но если проводить весь процесс под высоким давлением. Известно, что под большим давлением любая жидкость закипает при более высокой, чем при нормальных условиях, температуре, и эта температура тем выше, чем больше давление.

Под воздействием высокой температуры длинные молекулы, например, алканов C_{20} , разлагаются на более короткие – от C_2 до C_{18} . Углеводороды C_8 – C_{10} – это бензиновая фракция, C_{15} – дизельная. При этом одновременно происходит перераспределение процентного содержания углерода и водорода в сырье и продуктах. С изобретением крекинга глубина нефтепереработки увеличилась. Выход светлых составляющих, из которых затем можно приготовить бензин, керосин, дизтопливо (соляр) повысился с 40–45 до 55–60%. Новая технология позволила повнимательнее присмотреться к мазуту, использовать его в качестве сырья для производства масел.

Крекинг проводят нагреванием нефтяного сырья или одновременным воздействием на него высокой температуры и катализаторов. В первом случае процесс применяют для получения бензинов (низкооктановые компоненты автомобильных топлив) и газойлевых (компоненты флотских мазутов, газотурбинных и печных топлив) фракций, высокоароматизированного нефтяного сырья в производстве технического углерода (сажи), а также альфа-олефинов (термический крекинг); котельных, автомобильных и дизельных топлив (висбрекинг); нефтяного кокса, углеводородных газов, бензинов и керосино-газойлевых фракций; этена,

пропена, ароматических углеводородов (пиролиз нефтяного сырья). Во втором случае процесс используют для получения базовых компонентов высокооктановых бензинов, газойлей, углеводородных газов (каталитический крекинг); бензиновых фракций, реактивных и дизельных топлив, нефтяных масел, а также сырья для процессов пиролиза нефтяных фракций и каталитического риформинга (гидрокрекинг).

Крекинг является одним из основных методов получения моторных топлив (в частности, бензинов) и может осуществляться как чисто термический процесс – термический крекинг, так и в присутствии катализаторов – каталитический крекинг. Реакции распада при термическом крекинге обычно рассматриваются как цепные, протекающие по свободнорадикальному механизму.

Продукты термического крекинга, осуществляемого обычно при 470–540°C и давлении 40–60 атмосфер, содержат много непредельных углеводородов, нестабильны при хранении, бензины из этих продуктов требуют дальнейшей переработки путём риформинга. Термическому крекингу подвергают низкосортные виды тяжёлого остаточного нефтяного сырья. Термический крекинг низкого давления, проводимый при 500–600°C и под давлением несколько атмосфер, называется также коксованием и применяется для превращения тяжёлых продуктов, например, гудронов, в более лёгкие (выход 60–70%), используемые для дальнейшей переработки в моторные топлива. Наряду с этим получают до 20% кокса, применяемого в различных целях, например, при изготовлении электродов (для дуговых печей, гальванических элементов). Высокотемпературный (650–750°C) крекинг низкого давления, называемый также пиролизом, проводят под давлением, близким к атмосферному. Этим способом перерабатывают тяжёлое остаточное нефтяное сырьё в газ, содержащий до 50% непредельных углеводородов (этен, пропен и др.), и ароматические соединения. Полученные продукты служат главным образом химическим сырьём. Термический крекинг обычно осуществляют в трубчатых печах или в реакторах с твёрдым циркулирующим теплоносителем, в качестве которого может быть использован образующийся кокс.

Направление термического крекинга зависит от природы углеводородного сырья, его молекулярной массы и условий проведения процесса. Термический крекинг протекает в основном по цепному радикальному механизму с разрывом связей С–С в молекулах парафиновых (С₅ и выше), нафтеновых, алкилароматических и высококипящих непредельных углеводородов нефтяного сырья и связи С–Н в низкомолекулярных парафиновых и других углеводородах. Одновременно с разрывом связей происходят реакции полимеризации (непредельные и циклопарафиновые углеводороды) и конденсации (циклизации; непредельные, нафтенно- и алкилароматические и другие углеводороды), приводящие к образованию смолисто-асфальтенового крекинг-остатка и кокса.

Важнейшими параметрами, определяющими направление и скорость протекания термического крекинга, являются температура, продолжительность и давление. Процесс начинает в заметной степени протекать при 300–350°C и описывается кинетическим уравнением первого порядка. Температурная зависимость константы скорости подчиняется уравнению Аррениуса. Изменения давления влияют на состав продуктов процесса (например, на выход остаточных фракций и кокса) вследствие изменения скоростей и характера вторичных реакций полимеризации и конденсации, а также объема реакционной смеси.

Используют также другие виды пиролитического расщепления сырья, например, процесс получения этена и ацетиленов действием электрического разряда в метане (электрокрекинг), осуществляемый при 1000–1300°C и 0,14 МПа в течение 0,01–0,1 с. Помимо указанных, существуют и частично используются на практике крекинг в присутствии кислорода (окислительный крекинг).

10.2. Каталитический крекинг

Каталитический крекинг – термокаталитическая переработка нефтяных фракций с целью получения высокооктанового бензина и непредельных жирных газов.

Основное целевое назначение каталитического крекинга - производство с максимально высоким выходом (до 50% и более) высокооктанового бензина и ценных сжиженных газов – сырья для последующих производств высокооктановых компонентов бензинов изомерного строения: алкилата и метил-трет-бутилового эфира, а также сырья для нефтехимических производств. Получающийся в процессе легкий газойль используется обычно как компонент дизтоплива, а тяжелый газойль с высоким содержанием полициклических ароматических углеводородов – как сырье для производства технического углерода или высококачественного электродного кокса (например, игольчатого).

Еще в 1919–1920-х гг. академиком Н.Д. Зелинским была предложена идея по осуществлению низкотемпературного каталитического крекинга (~200°C) нефтяного сырья на хлориде алюминия.

Каталитический крекинг – один из важнейших процессов, обеспечивающих глубокую нефтепереработку. В настоящее время сырьем каталитического крекинга служит вакуумный газойль – прямогонная фракция с пределами выкипания 350–500°C. Конец кипения определяется, в основном, содержанием металлов и коксуемостью сырья, которая не должна превышать 0,3%. Фракция подвергается предварительной гидроочистке для удаления сернистых соединений и снижения коксуемости. Так же в качестве сырья используют остаток гидрокрекинга, парафины с депарафинизации масел. Наиболее экзотическим сырьем является прямогонный мазут – технология миллисекунд, такая установка есть на Мозырском НПЗ.

В настоящее время используется цеолитсодержащий микросферический катализатор (размер частиц 60–80 мкм). Он представляет собой крекирующий цеолитный компонент, нанесенный на аморфную алюмосиликатную матрицу.

Газ каталитического крекинга наполовину состоит из непредельных углеводородов, в основном, пропена и бутенов. Также присутствуют значительные количества изобутана. Благодаря этому C_4H_{10} -бутиленовая фракция газа используется как сырье процесса алкилирования с целью получения высокооктанового бензина. Пропан-пропиленовая фракция используется для выделения пропена для производства полипропилена. Ввиду большой суммарной мощности установок каталитического крекинга, доля пропена, вырабатываемый в процессе, составляет до 15% от его общего производства. Сухой газ (водород, метан, этан, этен) используется в качестве топлива в печах заводских установок.

В процессе каталитического крекинга вырабатывается высокооктановый бензин. Кроме того, бензин содержит менее 1% бензола и 20–25% ароматических углеводородов, что дает возможность использовать его для приготовления бензинов согласно последних норм Евро союза. Основной недостаток бензина каталитического крекинга – высокое содержание непредельных углеводородов (до 30%) и серы (0,1–0,5%), что очень плохо влияет на стабильность топлива при хранении. Бензин быстро желтеет из-за полимеризации и окисления олефинов и потому не может применяться без смешения с другими бензиновыми фракциями.

Легким газойлем каталитического крекинга считается фракция 200–270°C (реже 200–320 или 200–350). В ней содержится большое количество ароматических углеводородов. Кроме того, даже при условии предварительной гидроочистки сырья, в легком газойле содержится значительное количество сернистых соединений (0,1–0,5%).

Из-за этого легкий газойль не может использоваться в больших количествах для приготовления дизтоплива. Рекомендованное его содержание в дизтопливе – до 20% (в случае, если в топливе имеется запас по содержанию серы). Другое применение легкого газойля – снижение вязкости котельных топлив, судовое топливо и производство сажи.

Тяжелый газойль каталитического крекинга – это фракция, начинающая кипеть выше 270°C (реже 320–350°C). Из-за большого содержания полициклических ароматических углеводородов эта фракция (при определенном содержании серы) является прекрасным сырьем процесса коксования с получением высококачественного игольчатого кокса. При невозможности утилизировать фракцию этим путем, ее используют как компонент котельного топлива.

Каталитический крекинг, проводимый в присутствии катализаторов – синтетических или природных алюмосиликатов (активированные глины, например, монтмориллонит), служит для получения основным компонента высококачественного моторного бензина с октановым числом до 85, используемого в автотранспорте и авиации. При этом получают также

керосино-газойлевые фракции, пригодные в качестве дизельного или реактивного топлива. Процесс осуществляют при 450–520°C, под давлением 2–3 атмосферы в реакционных колоннах с неподвижным или непрерывно циркулирующим катализатором.

И в том и в другом случае катализатор нуждается в регенерации, т. к. при крекинге на нём накапливаются углеродистые отложения (кокс), дезактивирующие катализатор. Кокс удаляют выжиганием.

При каталитическом крекинге распад гораздо быстрее, чем при термическом. Кроме того, в этом случае происходит изомеризация с образованием насыщенных углеводородов. В результате выход лёгких продуктов больше, чем при термическом крекинге, а получаемый бензин содержит много изопарафинов и мало непредельных углеводородов, что обуславливает его высокое качество. Сырьём для каталитического крекинга служит обычно газойль, из которого получают 30–40% бензина (с содержанием изопарафинов до 50%), 45–55% каталитического газойля, 10–20% газа (в т. ч. 6–9% C₄H₁₀-бутиленовой фракции, являющейся химическим сырьём) и 3–6% кокса.

Для переработки средних и тяжёлых нефтяных дистиллятов с большим содержанием сернистых и смолистых соединений, непригодных поэтому для переработки чисто каталитическим способом, большое распространение получил каталитический крекинг в присутствии водорода, так называемый гидрокрекинг. Он осуществляется при температурах 350–450°C, давлении водорода 30–140 атмосферы и расходе водорода 170–350 М³ на 1 М³ сырья. Катализаторами служат окислы или сульфиды молибдена и никеля, молибдат кобальта и др. на крекирующих носителях, например, на алюмосиликатах. Применение водорода обеспечивает эффективное гидрирование на Катализаторе высокомолекулярных и сернистых соединений с их последующим распадом на крекирующем компоненте. Благодаря этому выход светлых продуктов повышается до 70% (в пересчёте на нефть) и сильно снижается содержание в продуктах серы и непредельных углеводородов. Получаемые моторные топлива (бензин, реактивное и дизельное топлива) отличаются высоким качеством.

Значительное применение для получения непредельных углеводородов, используемых как химическое сырьё, находит крекинг с водяным паром. Исходными продуктами служат различные виды нефтяного сырья -- от газов переработки нефти до остатков после перегонки нефтепродуктов. Крекинг проводят при 650–800°C в присутствии катализаторов, например, оксида никеля на огнеупоре. Преимущество метода – низкое коксообразование и большой выход олефинов.

10.3 Пиролиз нефтяного сырья

Назначением процесса пиролиза – наиболее жесткой формы термического крекинга – является получение углеводородного газа с высоким содержанием непредельных, и в первую очередь этилена, поэтому часто установки пиролиза называют этиленовыми установками. Процесс

может быть направлен и на максимальный выход пропилена или бутиленов и бутадиена.

Получаемый с помощью пиролиза этилен идет на производство оксида этилена, пластических масс и полимеров. Образующийся в процессе пиролиза пропилен используется в основном для производства полипропилена, акрилонитрила и бутадиена.

Сырьем для процесса пиролиза служат углеводородные газы, легкие бензиновые фракции, газоконденсат, рафинаты каталитического риформинга, керосиновые и газойлевые фракции; ведутся исследования по пиролизу нефтей и нефтяных остатков. Выбор сырья определяется целью пиролиза, а также доступностью сырья, его количеством, стоимостью, а также экономическими показателями процесса. От качества сырья и технологического режима установки зависят выходы продуктов пиролиза. Наибольший выход этилена получается при пиролизе этана. Известны различные варианты пиролиза: с твердым теплоносителем, в перегретом водяном паре, в электроразрядных трубках, в вольтовой дуге, в системе с катализатором. Наибольшее же распространение в промышленности получил пиролиз в трубчатых печах.

Основными параметрами пиролиза являются температура, время контакта, давление. Выбор тех или иных параметров зависит от того, какое сырье перерабатывается на установке и в каком соотношении должны быть получены конечные продукты. Для каждого вида сырья существует оптимальное сочетание температуры и продолжительности процесса. Так, при 9000С максимальный выход этилена соответствует времени контакта 0,08 сек, а при 10000С – 0,01 сек.

При одном и том же значении времени контакта для получения максимального выхода этилена необходима более высокая температура, чем для пропилена. В свою очередь, изменяя время контакта при одной и той же температуре пиролиза, можно добиться требуемого соотношения между продуктами пиролиза.

Для того чтобы уменьшить роль реакции уплотнения, пиролиз следует вести при максимально низком давлении. В реальных условиях на установках пиролиза давление на выходе из трубчатой печи составляет 0,2 – 0,25 МПа. Для снижения отрицательного действия повышенного давления пиролиз ведут в присутствии перегретого водяного пара, подачей которого регулируют парциальное давление углеводородного сырья. Разбавление сырья водяным паром уменьшает вероятность столкновения между собой молекул алкенов, и в результате снижается роль реакций полимеризации и уплотнения. При пиролизе газообразного сырья и сжиженных газов к сырью добавляют 10–20% водяного пара, при пиролизе бензинов – от 25 до 60%, считая на сырье.

Снижению коксообразования способствует применение ингибиторов коксоотложения. Добавка ингибиторов позволяет увеличить длительность безостановочного пробега печей пиролиза до 3000 ч и более, повысить

температуру пиролиза до 920⁰–950⁰С, снизить степень разбавления водяным паром. В качестве ингибитора коксоотложения применяется карбонат калия.

Таблица 10.1 Выход пирогаза в зависимости от состава углеводородного сырья

Углеводородное сырье	Выход, % по массе			
	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	C ₄ H ₈	C ₄ H ₆
C ₂ -C ₄	51,3	10,8	0,8	5,0
n-Парафины C ₈ и выше	47,2	14,0	1,2	4,7
Монометилзамещенные парафины C ₅ и выше	12,5	27,1	11,4	2,0
Диметилзамещенные парафины C ₇ и выше	11,7	26,7	14,6	2,8
Алкилциклопентаны	20,5	11,5	1,9	4,5
Алкилциклогексаны	26,2	6,1	0,4	9,6
Алкилбензолы	4,0	9,2	–	0,3

С целью расширения сырьевой базы ведутся также исследования по пиролизу тяжелых нефтяных фракций сырой нефти, мазутов (таблица 10.1). Пиролиз индивидуальных углеводородов различного строения и молярной массы проводят с целью установления закономерностей процесса.

Выход целевых продуктов пиролиза существенно зависит от углеводородного состава подвергаемого деструкции сырья. При пиролизе газов нефтепереработки состава C₂–C₄ и нормальных парафинов, содержащихся в бензиновых фракциях, образуется пирогаз. Пиролиз высококипящих нефтяных фракций (напр., газойля) приводит к образованию большого кол-ва смолы пиролиза, содержащей ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилолы, нафталин и др.), а также олефины C₅ и выше, в т. ч. и циклические (напр., циклопентадиен).

Этан, образующийся при пиролизе, обычно выделяют из пирогаза и снова подвергают пиролизу. Поскольку при переработке высококипящих фракций нефти, содержащих полициклические и гетероциклические соединения (до 60% в вакуумных газойлях), выход пирогаза значительно снижается, такое сырье подвергают гидроочистке.

При пиролизе образуются пиролизный газ и жидкие продукты. Пиролизный газ содержит водород, углеводороды с числом углеродных атомов от 1 до 4, водяной пар, микропримеси CO, CO₂, H₂S. На блоках очистки и газоразделения удаляются вредные примеси, проводится осушка пирогаза и разделение на водород, метан, этан, этилен, пропилен, пропан, бутилен-бутадиеновую фракцию. На бутилен-бутадиеновой фракции выделяют бутадиен -1,3 – сырье промышленности синтетического каучука. На некоторых установках выделенные алканы – этан и пропан – возвращают в сырье, подвергая пиролизу.

Жидкие продукты пиролиза. В эту группу входят полученные при пиролизе углеводороды от C_5 и выше, которые при обычных условиях находятся в жидком виде. Иногда жидкие продукты пиролиза называют *смолой пиролиза*. Количество жидких продуктов пиролиза в основном зависит от вида сырья. Выход смолы увеличивается также при снижении температуры пиролиза. Так, при низкотемпературном ($750^{\circ}C$) пиролизе бензина выход смолы составляет 30–35%, а при высокотемпературном ($850^{\circ}C$) снижается до 20–25%. Жидкие продукты пиролиза независимо от применяемого сырья и условий пиролиза имеют примерно одинаковый углеводородный и фракционный состав. Они содержат 10–15% алкенов, 20–30% бензола, 10–15% толуола, а также непредельные соединения типа стирола, индена и циклоалкены – циклопентадиен и др. Переработка смолы пиролиза может осуществляться по двум вариантам – топливному и химическому.

При топливном варианте смола делится на две фракции – легкую и тяжелую. Из легкой фракции гидрированием удаляются непредельные углеводороды; очищенный продукт, называемый гидростабилизированным бензином, имеет октановое число 78–80 пунктов и используется как компонент высокооктанового автобензина. Тяжелая фракция идет в котельное топливо.

В конечном итоге получается смесь легких углеводородов, богатая олефинами. Дегидрирование соответствующих олефинов приводит к образованию ацетилена и его производных, а также бутадиена и других диеновых углеводородов, обладающих высокой реакционной способностью. Последние в условиях пиролиза вступают в реакции циклизации или Дильса-Альдера. При дегидрировании из циклоолефинов получают арены, в частности бензол (VI), являющиеся, в свою очередь, предшественниками полициклических углеводородов и кокса. Протеканию последних реакций (значит, и увеличению отложения кокса) благоприятствует повышение температуры до 900–1000 С. Другой нежелательный процесс – полимеризация ненасыщенных углеводородов в условиях пиролиза практически не протекает. Это реакция экзотермична и начинается лишь при понижении температуры. Быстрое преодоление температурной области, где она уже возможна, и скорость ее еще высока – основная задача стадии охлаждения газов пиролиза.

С увеличением времени пребывания сырья в зоне высоких температур увеличивается вклад нежелательных последовательных превращений целевых продуктов. Поэтому для повышения избирательности (селективности) пиролиза надо уменьшать время контакта. При этом, однако, снижается степень переработки сырья за проход, а значит, и выход продуктов, увеличиваются расходы на рецикл. Многообразие протекающих вторичных реакций затрудняет моделирование процесса, особенно при усложнении природы сырья и увеличении степени конверсии. До сих пор при проектировании печей опыт, эмпирические зависимости и экспериментальная проверка играют очень важную роль.

Для достижения максимальных выходов по этилену (выше 30% в случае нефти) обычно применяют температуру ~ 850 С, время контакта 0,2–0,3 с и массовое соотношение Н₂О/сырье = 0,5–0,6. Развитие процесса в последние десятилетия направлено в сторону увеличения его жесткости, то есть поиска возможных путей роста температурной нагрузки и сокращения времени пребывания.

Лекция 11 Магнийорганический синтез

11.1 Теоретические основы магнийорганического синтеза

11.2 Синтез углеводов, альдегидов и кетонов

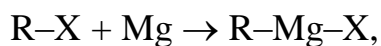
11.3 Синтез кислород- и азотсодержащих соединений на основе соединений Гриньяра

11.1 Теоретические основы магнийорганического синтеза

Магнийорганический синтез является в настоящее время одним из наиболее важных и широко применяющихся синтетических методов. С помощью магнийорганических соединений можно получать разнообразные вещества с различными функциональными группами (углеводороды, спирты, альдегиды, кетоны, кислоты и др.). Большое значение имеют реакции магнийорганического синтеза при приготовлении витаминов и гормонов, фармацевтических препаратов и синтетических душистых веществ, модельных углеводов моторного топлива и многих др. практически важных веществ.

Реакции магнийорганических соединений. Смешанные магнийорганические соединения вступают в реакции с разнообразными органическими и неорганическими соединениями. Эти реакции являются второй стадией синтеза с помощью магнийорганического соединения (первой стадией всегда бывает получение реактива Гриньяра), они приводят к получению углеводов, спиртов, кетонов и альдегидов, кислот и представителей других классов органических соединений.

Начало применению магния в органическом синтезе было положено в 1899 г. Ф.А. Барбье для синтеза третичных спиртов, ранее впервые полученных А.М. Бутлеровым через цинкорганические соединения. В 1900 г. ученик Барбье В. Гриньяр усовершенствовал эту реакцию и нашел, что магний в среде сухого эфира реагирует со многими галогеналкилами и галогенарилами, образуя смешанные магнийорганические соединения (реактивы Гриньяра), которые обычно называют магнийорганическими соединениями:



где R – алкил, арил и др.,

X – галоген.

Эти соединения отличаются большой химической активностью и способны вступать в разнообразные реакции.

Основное условие проведения реакции Гриньяра – чистота прибора и тщательная очистка реактивов. Особенно необходимо удалить вещества, содержащие подвижный (активный) атом водорода (прежде всего воду, кислоты, спирты). Для этого галогенпроизводное промывают несколько раз водой, сушат над хлористым кальцием и перегоняют непосредственно перед введением его в реакцию.

Наиболее часто употребляемым растворителем для реакции Гриньяра является абсолютный диэтиловый эфир. Его следует хранить в склянках из темного стекла над натрием, поверхность которого должна быть блестящей. Кроме диэтилового эфира можно применять также дипропиловый, диизопропиловый, дибутиловый, диамиловый и диизоамиловый эфиры в том случае, если требуется нагревание реакционной смеси до более высокой температуры, чем температура кипения диэтилового эфира. Эфиры являются не только растворителем для магнийорганических соединений, но, присоединяясь к последним, они образуют комплексные соединения, которые могут быть выделены в кристаллическом виде. Эти соединения, называемые эфиратами, хорошо растворяются в этиловом эфире и тем самым освобождают поверхность магния, продолжающего реагировать.

Магнийорганические соединения находятся в эфирном растворе в состоянии подвижного равновесия и рассматриваются как смесь смешанных RMgX и полных R_2Mg магнийорганических соединений:



Исключение составляет йодистый метил CH_3I , широко используемый для реакции Гриньяра.

При работе с легко реагирующими бромистыми и йодистыми алкилами магний применяют в виде стружки, для более трудно реагирующих веществ применяют мелкие опилки или даже порошок.

Во многих случаях, особенно при введении в реакцию галогенариллов, магний необходимо активировать. Обычно в качестве активирующего вещества применяются йод. К рассчитанному количеству магния в абсолютном эфире прибавляют немного эфирного раствора галогенпроизводного и, если реакция не начинается даже при подогревании колбы, вносят кристаллик йода, при этом раствор мутнеет и эфир закипает от выделяющегося при реакции тепла. Затем вводят по каплям эфирный раствор галогенпроизводного с такой скоростью, чтобы эфир продолжал равномерно кипеть.

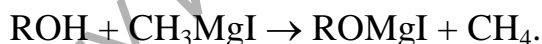
Активировать магний в процессе реакции можно также и другим способом: при помощи реакционноспособных галогеналкилов, например, бромистого этила. Это необходимо в тех случаях, когда малоактивные галогенпроизводные образуют с магнием плохо растворимые в эфире магнийорганические соединения, покрывающие поверхность магния и

препятствующие дальнейшему вступлению магния в реакцию с исходным галогенпроизводным. При введении бромистого этила, который реагирует с магнием, образуя этилмагнийбромид (C_2H_5MgBr), происходит очистка поверхности магния от малорастворимого магнийорганического соединения. При проведении этой реакции магний берется в избытке по отношению к исходному галогенпроизводному.

Магнийорганические соединения в силу своей способности вступать в реакцию с различными органическими и неорганическими соединениями имеют очень большое препаративное значение в органической химии, особенно для получения спиртов, кетонов, кислот, альдегидов и углеводородов.

Углерод-магниевая связь в магнийорганических соединениях сильно поляризована, причем атом углерода несет дробный отрицательный заряд. Поэтому соединения Гриньяра представляют собой нуклеофильные реагенты, которые легко взаимодействуют с электрофильными реагентами. Важнейшими из них являются соединения, содержащие активный водород, соединения с поляризованными двойными связями (двойная связь карбонильной группы альдегидов и кетонов), галогенопроизводные углеводороды и галогениды металлов.

В 1902 г. Л.А. Чугаев предложил применять йодистый метилмагний для количественного определения гидроксильных и других групп, содержащих подвижный атом водорода:



Ф.В. Церветинов, основываясь на этих реакциях, разработал метод (прибор) количественного определения подвижного водорода в органических соединениях по объему выделяющегося метана.

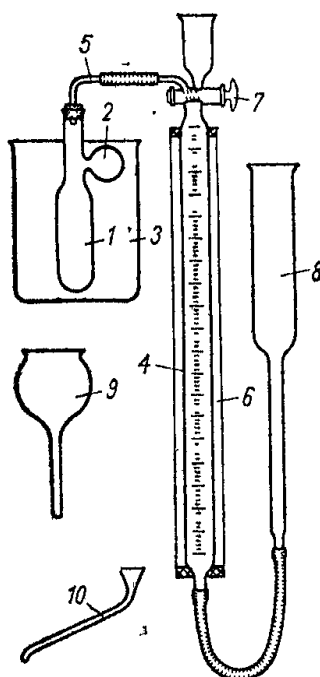


Рис. 11.1 – Прибор для количественного определения активного водорода по Чугаеву-Церевитинову:

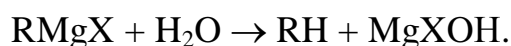
1 – реакционный сосуд; 2 – резервуар для магниййодметила; 3 – водяная баня; 4 – газовая бюретка; 5 – отводная трубка; 6 – водяная рубашка газовой бюретки; 7 – кран; 8 – уравнительный баллон; 9,10 – воронки.

В настоящее время этот метод определения активного (подвижного) атома водорода называется методом Чугаева-Церевитинова и используется прибор, изображенный на рисунке 11.1. Позднее этот метод был несколько видоизменен А.П. Терентьевым.

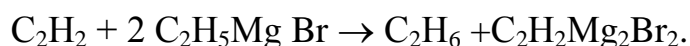
Литийорганические соединения выгодно отличаются от реактивов Гриньяра, часто используемых в синтезе, так же, как и от других металлорганических соединений. Они, как правильно, более реакционноспособны, и вследствие этого конечные продукты получаются с высокими выходами. Выделять продукты проще, так как большинство литиевых солей хорошо растворимы в воде. Они менее, чем магнийорганические реактивы, склонны к реакциям восстановления и сопряженного присоединения. Немаловажным фактором является также то, что при синтезе литийорганических соединений меньше трудностей возникает с выбором растворителей.

11.2 Синтез углеводов, альдегидов, кетонов и карбоновых кислот

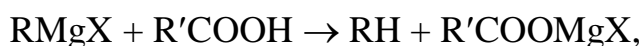
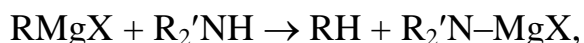
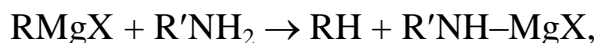
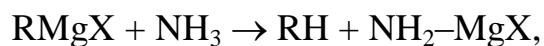
Синтез углеводов. Магнийорганические соединения легко реагируют с веществами, содержащими подвижный атом водорода, такими как вода, спирты, фенолы, амины, кислоты, меркаптаны, ацетилен и моноалкилацетилены, образуя углеводороды. Например:



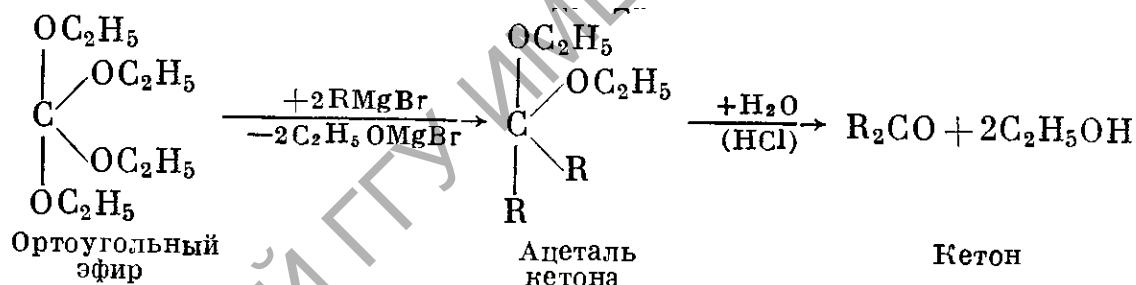
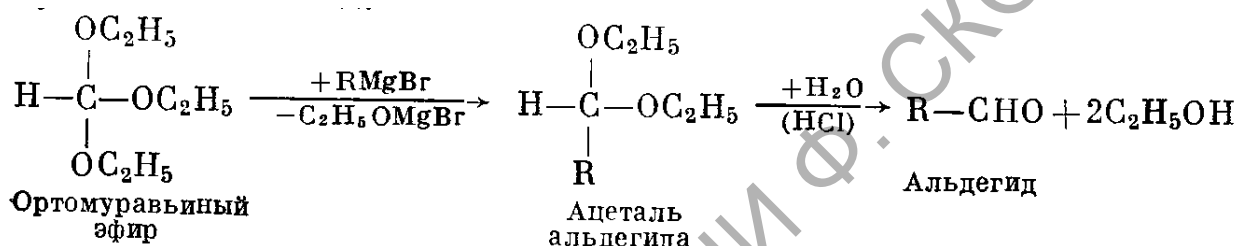
Эта реакция пригодна также для получения таких магнийорганических соединений, которые обычным путем, т.е. действием магния на соответствующие галогенпроизводные, получаются с трудом или совсем не получаются. Так, например, взаимодействие ацетилена с бромистым или йодистым этилмагнием получают магнийбром- или магниййодпроизводное ацетилена:



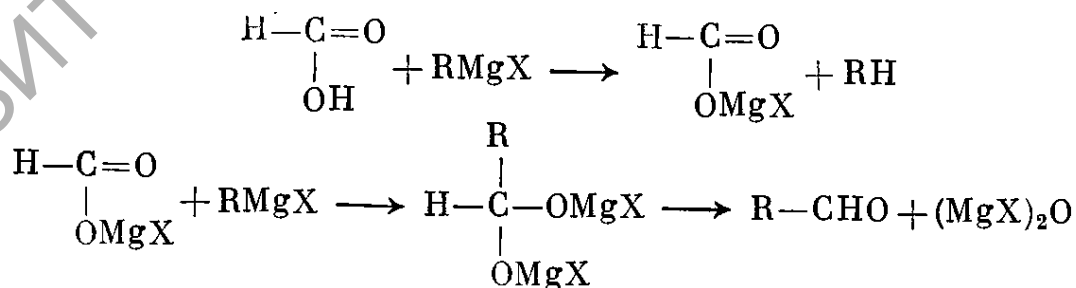
Взаимодействие аммиака, первичных и вторичных аминов, карбоновых кислот с магнийорганическими соединениями приводит также к получению углеводов:



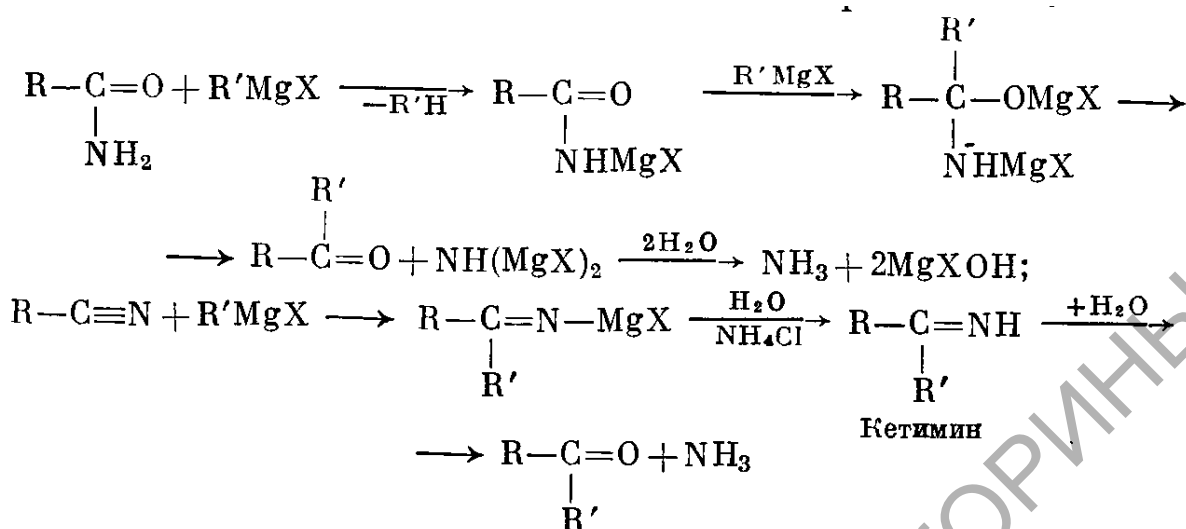
Синтез альдегидов и кетонов. Взаимодействие эфиров ортокислот (ортомуравьиного и ортоугольного эфира) с магниорганическими соединениями приводит к получению альдегидов и кетонов. Промежуточно образующиеся ацетали альдегидов или кетонов гидролизуются кислотами:



Альдегиды могут быть получены также действием магниорганических соединений на муравьиную кислоту (Н.Д. Зеленский):

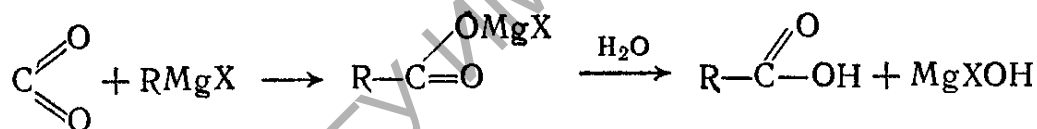


Кетоны образуются при реакциях магниорганических соединений с амидами кислот или нитриллами:

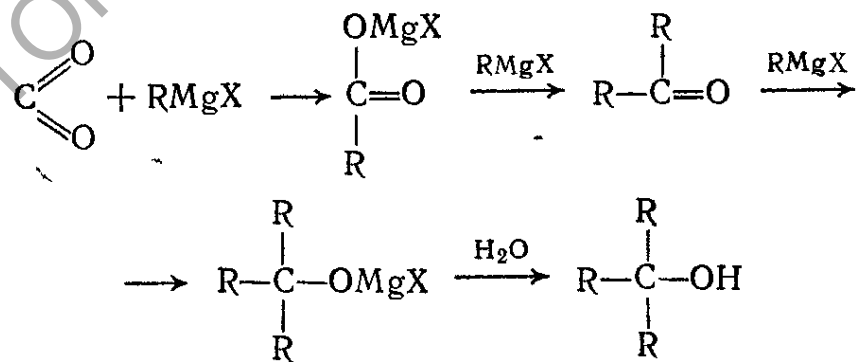


В случае с нитрилами промежуточной стадией является образование кетимина. Нитрилы используются для синтеза кетонов по указанному способу, однако их реакционная способность по отношению к реактиву Гриньяра меньше, чем у карбонилсодержащих соединений.

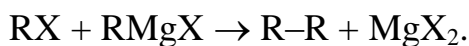
Синтез карбоновых кислот. Карбоновые кислоты образуются при вылинии реактива Гриньяра на сухой лед или при пропускании углекислого газа через эфирный раствор магниорганического соединения:



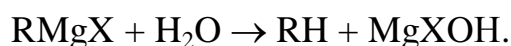
Углекислый газ необходимо тщательно высушить и подавать в реакционную среду очень медленно, в противном случае происходит побочная реакция, которая приводит к образованию кетонов и третичных спиртов:



Кроме того, в первой стадии реакции образуется углеводород R-R:



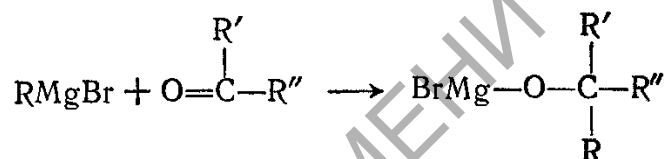
При разложении реакционной смеси водой образуется углеводород RH:



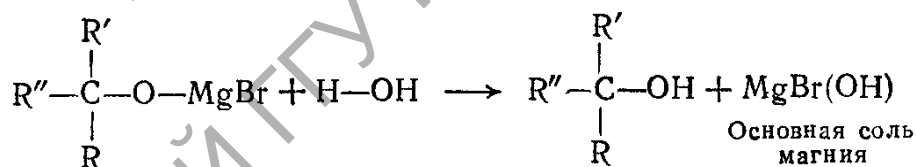
Для отделения образовавшейся карбоновой кислоты от побочных веществ весь продукт реакции обрабатывается водной щелочью до щелочной реакции. Кислота в виде соли переходит в водный раствор. В делительной воронке отделяют его от нерастворимых примесей, добавляют минеральную кислоту до явно кислой реакции, извлекают органическую кислоту эфиром и дальше обрабатывают обычным образом.

11.3 Получение спиртов

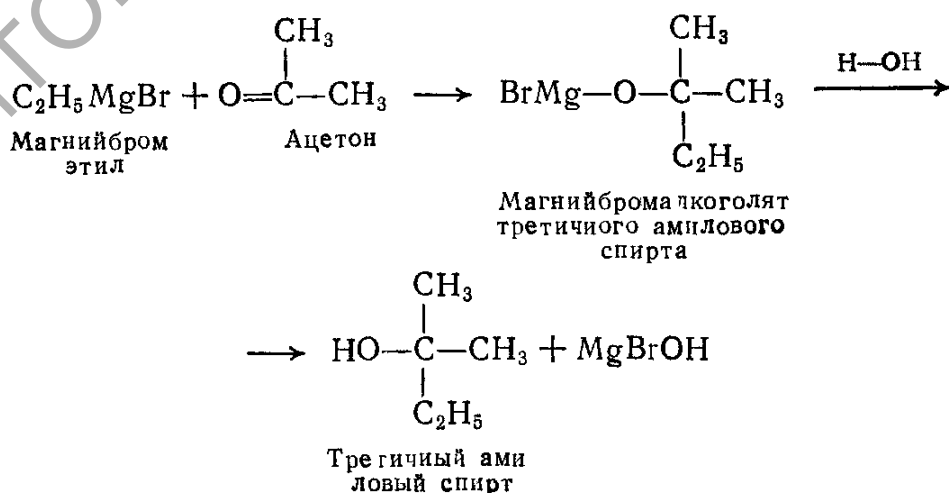
Спирты образуются при взаимодействии магнийорганических соединений с альдегидами, кетонами и сложными эфирами, в которых имеется карбонильная группа со смещенными к атому кислорода электронным облаком. Следовательно у атома углерода возникает некоторый положительный заряд. В магнийгалогеналкиле RMgBr радикал R ведет себя как нуклеофильная частица, которая легко присоединяется к углероду карбонильной группы:



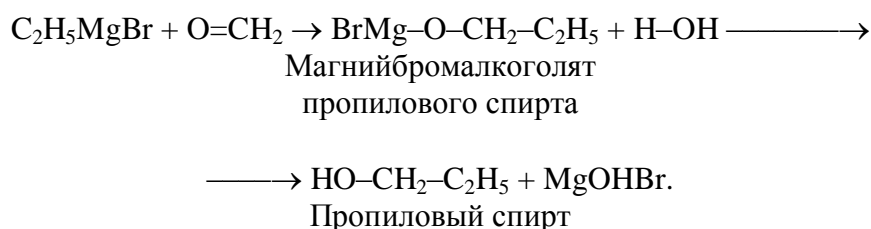
Полученный магнийбромалкоголят гидролизуется водой с образованием спирта:



Если в реакцию с магнийорганическими соединениями вступают кетоны, то получают третичные спирты:



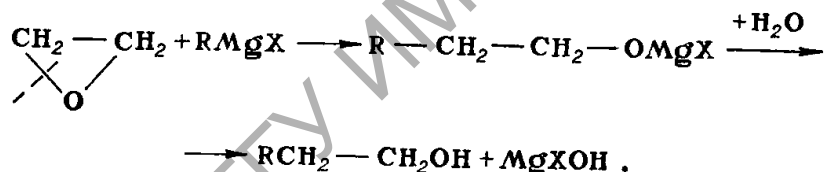
Когда в качестве исходного карбонильного соединения в реакцию вводят формальдегид, то продуктами реакции являются первичные спирты:



Если же в реакцию вводят другие альдегиды, то образуются вторичные спирты:

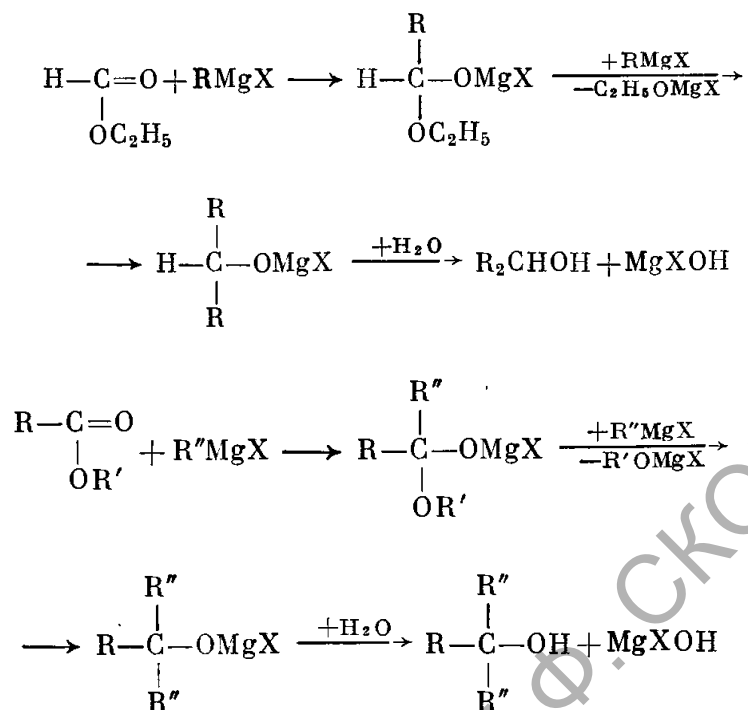


Синтез спиртов из оксида этилена и производных карбоновых кислот. Взаимодействием оксида этилена с магнийорганическими соединениями можно получить первичные спирты. Реакция сопровождается разрывом цикла по связи C–O:



Оксид этилена взаимодействует с реактивом Гриньяра менее энергично, чем альдегиды или кетоны. При этом часто наряду с нормальной реакцией возникает побочный процесс – образование вторичного спирта, вызванное изомеризацией оксида этилена в уксусный альдегид под влиянием галогенида магния. Уксусный альдегид реагирует далее с реактивом Гриньяра, давая вторичный спирт.

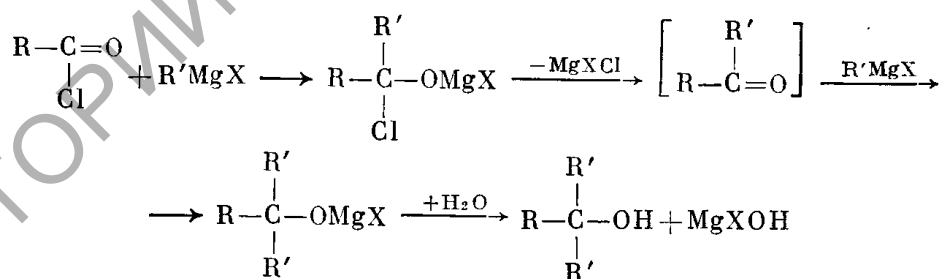
Для получения вторичных и третичных спиртов с успехом используются производные карбоновых кислот – сложные эфиры, хлорангидриды, ангидриды. При применении этилового эфира муравьиной кислоты образуются вторичные спирты, из эфиров всех остальных кислот – третичные спирты:



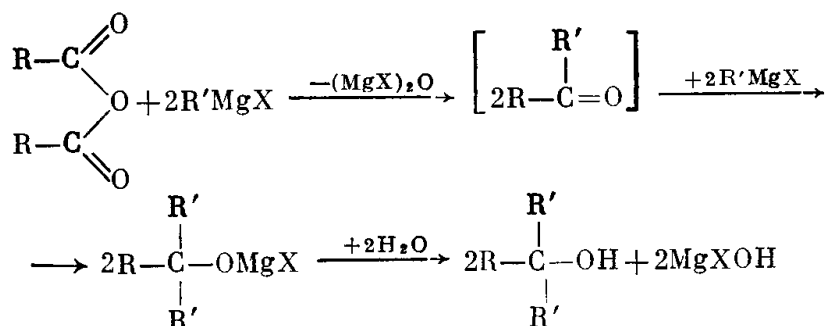
В ряде случаев применение сложных эфиров оказывается, однако, вполне целесообразным, поскольку сложные эфиры более доступны, чем некоторые кетоны – возможные исходные вещества для синтеза третичных спиртов.

Хлорангидриды, ангидриды, соли кислот и карбоновые кислоты при взаимодействии с магниорганическими соединениями также образуют третичные спирты.

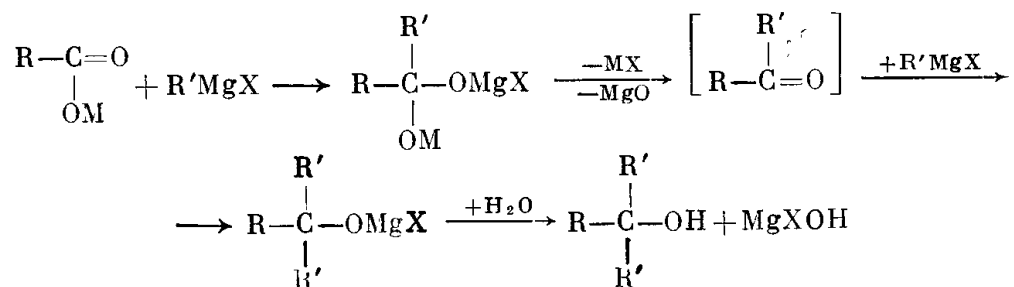
Реакция с хлорангидридами.



Реакция с ангидридами.



Реакция с солями карбоновых кислот (M-металл):



Таким образом, реакции между магнийорганическими соединениями и соединениями с подвижным атомом водорода имеют важное значение. Они используются для качественного и количественного определений функциональных групп, содержащих подвижный атом водорода, для получения углеводородов из галогенпроизводных и магнийорганических соединений ряда ацетилена, флуорена, пиррола, индола и других органических веществ.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СТОЛЯКОВА

2 Практический раздел

2.1 Перечень лабораторных работ

Тема № 1. Кислород. Горение.

Тема № 2. Водород.

Тема № 3 Азот. Фосфор.

Тема № 4. Получение солей.

Тема № 5. Получение комплексных соединений.

Тема № 6. Синтез бромэтана.

Тема № 7. Синтез диазо- и азосоединений. Получение п-нитроанилинового красного.

Тема № 8. Синтез бутилацетата (уксуснобутилового эфира).

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Лабораторная работа № 1 Кислород. Горение

1. Методика и техника проведения химического эксперимента в школе

2. Демонстрационный эксперимент

1. Общие вопросы техники и методики демонстрационного эксперимента в химии

В практике обучения химии традиционно принято деление химического эксперимента на демонстрационный, осуществляемый учителем, и ученический, выполняемый школьниками в виде лабораторных опытов, практических занятий, решения экспериментальных задач. В основу этой классификации положена деятельность учителя и учащихся. Демонстрации применяются прежде всего в тех случаях, когда учащиеся ранее не встречались с изучаемыми предметами и явлениями и не подготовлены к наблюдению. В этих случаях следует не только показать изучаемый объект, но и организовать наблюдение, направить его в нужное русло. Учащиеся не всегда воспринимают то, что необходимо, даже при хорошей видимости объекта или явления, если наблюдение не организовано. Демонстрация необходима, если изучаемые объекты сложны и не могут быть, использованы для самостоятельной работы учащимися. Правильное проведение демонстраций на уроках химии – необходимая предпосылка для организации различного рода самостоятельных работ. В процессе демонстрации, особенно демонстрационного эксперимента, учитель организует наблюдение учащихся, показывает правильные приемы обращения с лабораторным оборудованием, фиксирует внимание учащихся на целесообразности и принципе действия его, условиях проведения опытов, технике безопасности. Демонстрация является своеобразным наглядным инструктажем, на который учителю в процессе обучения приходится затрачивать немало времени. Наглядный инструктаж, основанный на подражании учителю, реализуемый с помощью различных пособий, в том числе приборов, таблиц, схем, экранных средств, сокращает время на формирование умений и навыков химического эксперимента и способствует правильному выполнению ученического эксперимента. Ведущая роль демонстрации остается и в том случае, когда отведенное учебным планом время не позволяет организовать самостоятельную работу, на которую обычно затрачивается в два-три раза больше времени, чем на демонстрацию. Недостаток учебного оборудования для постановки ученического эксперимента, слабая организация химического кабинета, не позволяющая проводить должным образом самостоятельные работы, также заставляют учителя обращаться к демонстрационным опытам.

Демонстрационный эксперимент обеспечивает «живое созерцание» и стоит поэтому в начальной стадии процесса познания, а практические занятия завершают изучение применением знаний и выработкой практических навыков. Демонстрации учителя не только составляют начальный этап изучения, они используются в ходе последующих

рассуждений, к ним обращаются при обобщениях, в них проверяются гипотезы, в них непременно находят и практическое применение знания учащихся. Точно так же практические занятия, кроме практического применения знаний, содержат в себе элементы новых восприятий, иногда требуют от учащихся обобщений, проверки гипотез и т.д. Демонстрационный эксперимент до некоторой степени решает почти все основные задачи, стоящие перед химическим экспериментом. Он обеспечивает наглядное восприятие изучаемых веществ и явлений, дает основу для теоретических выводов и обобщений; иллюстрирует практические применения науки, вскрывая связь ее с жизнью и производством; является источником развития мышления учащихся; помогает закреплению знаний, дает возможность постановки упражнений в применении знаний и закладывает основы для формирования экспериментальных умений учащихся. Находясь в руках учителя, демонстрационный эксперимент дает возможность разрешать эти задачи наиболее экономно во времени и наиболее правильно в техническом и методическом отношении.

Чтобы демонстрационные опыты дали надлежащие результаты, необходимо стремиться выполнять следующие условия:

а) четко поставить проблему, требующую экспериментального решения, и разработать с учащимися основную идею опыта; цель и идею опыта учащиеся должны усвоить до эксперимента и во время эксперимента руководствоваться ими;

б) учащиеся должны быть подготовлены к эксперименту, т.е. должны обладать необходимым запасом знаний и представлений для правильного наблюдения и дальнейшего обсуждения опыта;

в) учащиеся должны знать назначение отдельных частей прибора, свойства используемых веществ, что наблюдать во время опыта, по каким признакам можно судить о процессе и о появлении новых веществ;

г) должна быть правильно построена цепь рассуждений на материале опыта, и к необходимым выводам на основе опытов учащиеся должны подойти сами под руководством учителя.

Особенно важно обеспечить сознательное и активное участие учащихся в проведении опыта и обсуждении его результатов. Это может достигаться системой вопросов, которые ставит учитель в связи с экспериментом, например: «Что мы хотим узнать при помощи этого опыта?», «Какие вещества мы должны взять для опыта?», «Почему мы применяем в приборе ту или иную деталь?», «Что наблюдали в этом опыте?», «По каким признакам мы можем судить, что шла химическая реакция?», «Какие условия необходимы для реакции?», «Почему вы думаете, что получилось такое-то вещество?», «Как на основании этого опыта можно сделать тот или иной вывод?», «Можно ли сделать такой-то вывод?» и т.д. Такая методика химического эксперимента приучает учащихся правильно наблюдать, воспитывает устойчивое внимание, строгость суждений, способствует прочному закреплению правильных представлений, развивает интерес к

предмету.

Как строить урок с использованием длительного эксперимента? Там, где возможно, следует стремиться прежде всего к сокращению времени на проведение опыта. Это может быть достигнуто различными путями. Иногда можно ограничиться получением небольшого количества вещества, достаточного лишь для его распознавания, или не извлекать продукт в чистом виде, если он с убежденностью может быть опознан в результате реакции. Можно рекомендовать предварительное нагревание реакционной смеси или разумно уменьшать количество исходных веществ.

Значительное сокращение времени дают также следующие приемы. Поставив тот или иной опыт, можно не дожидаться его окончания на данном уроке, а, отметив начало реакции, показать готовые продукты, с тем чтобы на следующем уроке представить и вещества, полученные в начатом опыте, или, начав опыт на уроке, воспользоваться аналогичным опытом, заготовленным заранее, где реакция уже в значительной степени прошла, и здесь на уроке поставить извлечение полученных веществ.

Подобная организация опытов не будет означать уход от наглядности, так как основные стадии процесса здесь сохраняются и находят необходимое объяснение. Учащиеся видят медлительность протекания процесса и с полным доверием относятся к демонстрации конечной стадии опыта.

С особой тщательностью ставятся опыты, которые указанными выше способами не могут быть сколько-нибудь значительно сокращены во времени.

В подобных случаях учащиеся должны очень хорошо знать цель опыта, исходные вещества, направление опыта, чтобы при возвращении к нему после некоторого отвлечения им не пришлось с напряжением вспоминать, какие вещества реагируют в данном случае и что следует ожидать. Опыт должен настолько прочно войти в сознание, чтобы учащиеся в любое время могли обращаться к нему, уделяя, однако, основное свое внимание тому вопросу, который обсуждается в классе.

При правильной постановке длительные опыты воспитывают у учащихся умение держать в поле своего зрения одновременно несколько объектов, что бесспорно важно в дальнейшем обучении и в жизни. В высшем учебном заведении уже на первых лекциях требуется умение распределять внимание между слушанием лекции и ее записью, между усвоением содержания лекции, ее записью и наблюдением демонстрируемых опытов.

Укажем некоторые из требований к проведению демонстрационного эксперимента.

1) Эксперимент должен быть «безотказен», т.е. получаться наверняка и давать при этом ожидаемый, а не неожиданный результат. Для этого каждый опыт проверяется до урока с теми реактивами, которые будут применяться в классе. Надежность реактивов здесь часто имеет большее значение.

2) Эксперимент должен быть выразительным, ярко представляющим то, что от него хотят получить. Для этого опыт должен быть поставлен в соответствующем масштабе, без загромождения прибора лишними деталями

и без побочных явлений, отвлекающих внимание учащихся: опыт должен быть, как говорят, «обнаженным». Разумеется, что освобождение от излишних деталей должно быть целесообразным.

3) Эксперимент должен быть безопасным при постановке в классе. При наличии той или иной опасности (синтез ацетилена, получение нитроклетчатки) он должен выполняться только учителем и с соблюдением надлежащих мер предосторожности.

Цель: отработать технику выполнения демонстрационных опытов, выработать навыки и умения сочетать технику эксперимента и объяснения учителя, отработать эстетичность оформления демонстрационных опытов

Задачи работы

1. Отработать приемы и технику выполнения демонстрационных опытов
2. Освоить правила работы в химических лабораториях при демонстрации опытов
3. Отработать оптимальность методики эксперимента (сочетание техники эксперимента и слов учителя)
4. Отработать эстетичность оформления демонстрационных опытов
5. Получить кислород и изучить его свойства

Приборы и реактивы

1. Пробирки различной величины
2. Спиртовка
3. Кристаллизатор
4. Резиновые пробки различной величины
5. Изогнутые газоотводные трубки
6. Штатив
7. Стеклянные стаканы различной величины
8. Ложечка для сжигания
9. Лучинки деревянные
10. Банка с песком
11. Ткань хлопчатобумажная
12. Перманганат калия
13. Пероксид водорода, конц/
14. Оксид марганца (IV)
15. Сульфата железа (II)
16. Хлорида кобальта (II)
17. Гидроксида марганца (II)
18. Гидроксида железа (II)
19. Иодида калия в присутствии крахмала
20. Силикатный клей (раствор силиката натрия)
21. Раствор крахмала
22. Этанол раствор
23. Литий

24. Сера
25. Красный фосфор
26. Железная проволока
27. Железный гвоздь
28. Парафиновая свеча
29. Медная проволока
30. Дистиллированная вода

Обоснование работы

Химический эксперимент по получению и изучению физических и химических свойств кислорода позволяет, с одной стороны, иллюстрировать первоначальные химические понятия, классификацию химических реакций, количественные законы химии и т.д. С другой стороны, многие химические элементы и вещества, так или иначе, реагируют с кислородом или образуют многочисленные соединения. В связи с этим усвоение знаний о свойствах кислорода важно, как на первоначальном этапе, так и на протяжении всего процесса обучения химии.

Необходимо отметить, что получение и изучение свойств кислорода, как и других газообразных веществ, в школьных условиях целесообразно проводить одномоментно, так как собирание и хранение газов в газометрах требует сложного дополнительного оборудования, излишних затрат реактивов и времени.

Порядок выполнения работы

Опыты 1.1 Получение и изучение физических свойств кислорода. Идентификация кислорода. Изучение химических свойств кислорода непосредственно при его получении

Особенность проведения изучения свойств газообразных веществ в момент их получения состоит в том, что все вещества и оборудование для проведения реакций необходимо готовить заранее. Опыты проводятся быстро один за другим, обращая внимание на существенные условия и признаки реакций. При этом значительно экономятся реактивы и время. Кроме этого у учащихся лучше развиваются внимание, память, речь и другие качества личности. После окончания всех опытов проводится их обсуждение, запись уравнений реакций и оформление соответствующих таблиц или выводов.

Вариант 1. Поместите 5–7 г перманганата калия в пробирку и соберите установку (рис. 1.1). Для вытеснения воздуха слегка прогрейте предварительно пробирку с солью и проведите частичное разложение перманганата калия. Зажгите горелку и слегка нагрейте перманганат калия, наблюдайте через несколько секунд первые признаки разложения соли: потрескивание, кристаллы соли приходят в движение, выделяется темный дымок. Скорость реакции регулируйте интенсивностью нагревания вещества в пробирке. Установите газоотводную трубку под цилиндр и продолжайте нагревание вещества. Наблюдайте выделение газа:

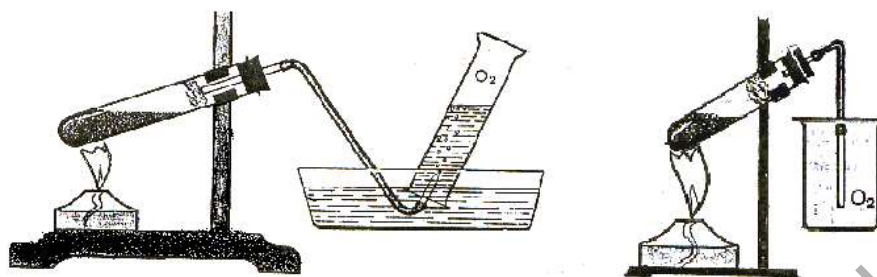


Рис. 1.1 – Получение кислорода и заполнение емкостей газом методами вытеснения воды и воздуха

Обратите внимание на цвет газа и на то, что пузырьки газа по мере прохождения через слой воды не уменьшаются в размерах.

Цилиндр с газом закройте под водой пробкой, выньте его из воды, установите на стол и проведите пробу газа с помощью тлеющей лучинки. Для этого внесите в пламя горелки конец длинной сухой лучинки. Когда она загорится, погасите пламя резким движением лучинки (можно сильно дунуть на пламя). Убедившись, что конец лучинки тлеет, внесите его в цилиндр с газом. В кислороде лучинка вспыхивает и продолжает гореть ярким пламенем. Когда кислород в цилиндре израсходуется, яркость пламени резко уменьшится, и лучинка может погаснуть. С целью предотвращения пожара, обгоревший конец лучинки поместите в стакан с сухим песком.

Сделайте выводы и запишите результаты эксперимента, дополнив его данными о физических свойствах из справочника.

Вариант 2. При получении кислорода из пероксида водорода проведите опыты следующим образом. Налейте в большую пробирку около 5–6 мл концентрированного раствора перекиси, укрепите ее вертикально в штативе и нагрейте. Проведите пробу с тлеющей лучинкой и убедитесь, что кислород при этом не обнаруживается. Добавьте в другую пробирку с пероксидом водорода (**осторожно!**) щепотку оксида марганца (IV). Наблюдайте интенсивное выделение газа. Докажите с помощью тлеющей лучинки, что здесь выделяется кислород.

Для изучения свойств кислорода получение его лучше проводить по следующей схеме. Поместите в колбу унифицированного прибора 3–5 г оксида марганца (IV), а в делительную воронку налейте концентрированный раствор пероксида водорода и соберите установку для собирания кислорода. При добавлении пероксида водорода из делительной воронки в колбу с катализатором образуется кислород, далее опыт продолжайте, как описано выше (вариант 1).

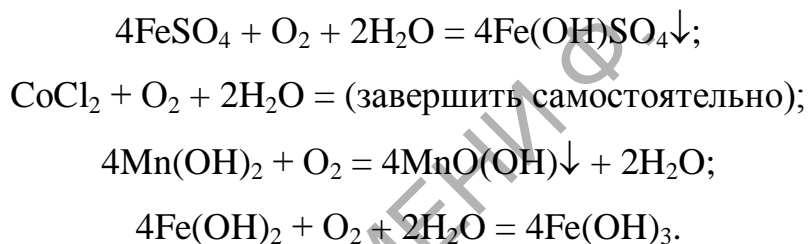


Опыты 1.2 Окислительные свойства кислорода

При получении кислорода одним из указанных выше способов собирают газ вытеснением воздуха в широкогорлые склянки (150–200 мл), степень заполнения кислородом проверяют при этом тлеющей лучинкой.

а) Заполните заранее несколько склянок кислородом и закройте их во избежание утечки газа пробками.

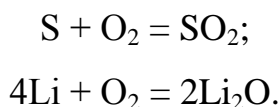
б) Изучение химических свойств кислорода начните с реакций взаимодействия этого газа со свежеприготовленными растворами и суспензиями сульфата железа (II), хлорида кобальта (II), гидроксида марганца (II), гидроксида железа (II), иодида калия в присутствии крахмала (иодкрахмальный раствор), опуская в них последовательно газоотводную трубку от прибора для получения кислорода. Здесь целесообразнее провести вначале все запланированные реакции, обращая внимание на их признаки и условия течения, а затем обсудить и записать соответствующие уравнения реакций:



С раствором иодида калия кислород не реагирует.

Опыты 1.3 Горение веществ в кислороде

Для проведения реакций горения веществ в кислороде поместите в две ложечки для сжигания веществ небольшие порции серы (пример неметалла) и лития (пример металла). Внесите на 2-3 секунды вещество в склянку с кислородом и убедитесь, что сера и литий при комнатной температуре в кислороде не воспламеняются. Подожгите вещество в пламени горелки, обратите внимание на характер его горения и цвет пламени в воздухе и медленно опустите ложечку с горящим веществом в склянку с кислородом. Наблюдайте интенсивность горения веществ в кислороде. Отметьте, что взаимодействие веществ с чистым кислородом и их реакции горения в воздухе чаще всего приводят к образованию одних и тех же продуктов:

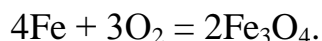


Примечание. Остатки горящих веществ, горящие лучинки и т.д. убирайте после опыта в банку с мелким сухим песком.

г) Внесите в склянку с кислородом огарок горящей парафиновой свечи. Наблюдайте разницу в интенсивности горения свечи в воздухе и в кислороде.

д) Для показа опыта горения железа прикрепите маленький кусочек лучинки на конец тонкой стальной проволоки, подожгите его в пламени

горелки и немедленно внесите в склянку с кислородом. Пламя горячей древесины ярко разгорается, и от него загорается стальная проволока.



Наблюдайте яркие искры горящего металла.

Опыты 1.4 Определение объемного содержания кислорода в воздухе

а) Налейте в кристаллизатор до половины его объема воды. Установите в него широкую трубку (цилиндр без дна), подберите к ней пробку, в нее вставьте ложечку для сжигания веществ. Примерьте ложечку с пробкой так, чтобы ложка свободно входила в трубку (цилиндр) на уровне ее верхней трети, а пробка плотно закрывала бы трубку (рис. 1.2).

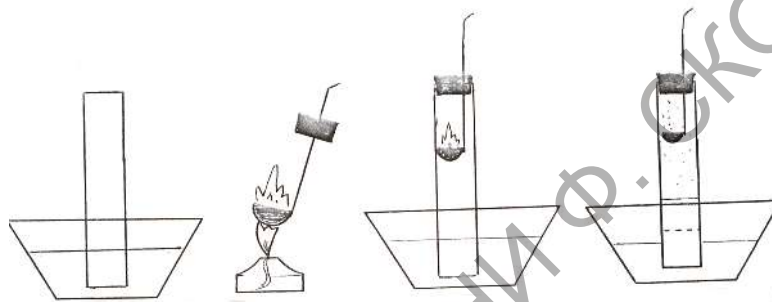


Рис. 1.2 – Определение объемного содержания кислорода в воздухе (способ I)

Отметьте карандашом по стеклу уровень жидкости в трубке (можно обвязать трубку по уровню воды тонкой нитью). Поместите в ложечку для сжигания веществ немного красного фосфора, подожгите его и внесите в трубочку, плотно закрыв ее пробкой. Дождитесь прекращения горения фосфора и охлаждения системы и отметьте новый уровень воды в трубке (цилиндре). Сделайте вывод о содержании кислорода в воздухе.

б) Поместите в большую пробирку или цилиндр два – три очищенных от загрязнения железных гвоздя длиной равной длине пробирки или чуть меньше. В пробирку налейте до половины раствор поваренной соли (2 %), закройте отверстие пальцем и опустите отверстием вниз в стакан с таким же раствором так, чтобы уровни жидкости в пробирке и в стакане были одинаковыми. Отметьте карандашом по стеклу уровень жидкости в пробирке (можно обвязать пробирку по уровню воды тонкой нитью) и оставьте при комнатной температуре на несколько дней (рис.1.3).

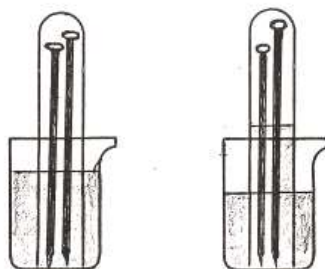


Рис. 1.3 – Определение объемного содержания кислорода в воздухе
(способ II)

Кислород воздуха будет реагировать с железом, образуя ржавчину, а жидкость поднимется в пробирке до определенного уровня, пока не израсходуется весь кислород в пробирке. Отметьте новый уровень раствора в пробирке и определите объемное содержание кислорода в воздухе.

Какие еще вещества, кроме железа, можно использовать в этом эксперименте? Каковы на ваш взгляд достоинства и недостатки этого опыта?

Опыты 5. Условия возникновения и прекращения горения веществ
(Опыты проводите на несгораемой подставке).

а) Для предотвращения возгорания брезентовых палаток, деревянных балок и других предметов их пропитывают специальными растворами, в состав которых часто входит силикат натрия (жидкое стекло). Разбавьте 20 мл силикатного клея до 100 мл водой, окуните в раствор носовой платочек или кусочек хлопчатобумажной ткани и отожмите его. Налейте в чашечку 20–25 мл спирта, смочите в нем обильно платочек, удерживая его длинным пинцетом или тигельными щипцами. Внесите свисающий конец ткани в пламя горелки (**осторожно!**) и наблюдайте воспламенение этанола. Спирт быстро выгорает, и пламя гаснет, платочек остается невредимым. Таким образом, вы получили «несгораемый платочек».

Какие на ваш взгляд меры при тушении пожаров более эффективны, - прекращение доступа кислорода к горящим предметам, их охлаждение или другие мероприятия и действия?

б) Охлаждение приводит к прекращению горения. Зажгите свечу и определите примерно диаметр пламени. Найдите стержень, ручку или карандаш, диаметр которого чуть больше, чем у пламени. Намотайте на стержень 5-10 витков толстой медной проволоки, чтобы общая длина спирали равнялась высоте пламени. «Оденьте» спираль на пламя свечи, оно гаснет. Медь, обладая высоким значением теплоемкости, вызывает резкое охлаждение воздуха и газов пламени, в результате свеча гаснет. Нагрейте предварительно медную спираль в пламени горелки и повторите опыт. Свеча продолжает гореть. Почему?

Лабораторная работа № 2 Водород

Цель: отработать технику выполнения демонстрационных опытов, выработать навыки и умения сочетать технику эксперимента и объяснения учителя, отработать эстетичность оформления демонстрационных опытов

Задачи работы

1. Отработать приемы и технику выполнения демонстрационных опытов

2. Освоить правила работы в химических лабораториях при демонстрации опытов
3. Отработать оптимальность методики эксперимента (сочетание техники эксперимента и слов учителя)
4. Отработать эстетичность оформления демонстрационных опытов
5. Получить водород и изучить его свойства

Приборы и реактивы

1. Пробирки различной величины
2. Спиртовка
3. Кристаллизатор
4. Резиновые пробки различной величины
5. Изогнутые газоотводные трубки
6. Штатив
7. Стеклянные стаканы различной величины
8. Ложечка для сжигания
9. Лучинки деревянные
10. Банка с песком
11. Хлоркальциевая трубка
12. Лакмусовая бумажка
13. Аппарат Киппа
14. Магний
15. Цинк
16. Медь
17. Алюминий
18. Натрий
19. Оксид меди
20. Оксид железа (II, III)
21. Оксид хрома (III)
22. Нитрат серебра, раствор
23. Серная кислота, раствор 20 %
24. Гидроксид натрия, раствор 20 %
25. Перманганат калия, раствор
26. Нитрат калия
27. Парафиновая свеча
28. Сера
29. Дистиллированная вода

Обоснование работы

В школьных программах изучение свойств водорода обычно предусматривается в начале курса химии. Это в значительной степени обусловлено тем, что на примере данного вещества учащиеся знакомятся не только с его свойствами, но и со многими важнейшими понятиями химии, на которых базируется дальнейшее изучение предмета. Кроме того, учащиеся усваивают здесь первоначальные навыки обращения с химической посудой и

реактивами. Естественно, что не все приведенные здесь опыты нужно проводить на начальном этапе изучения водорода.

Техника безопасности при получении и изучении свойств водорода в лаборатории.

При работе с водородом необходимо соблюдать определенные меры безопасности. Водород образует с воздухом, кислородом и некоторыми другими газами взрывчатые смеси, поэтому поджигать выходящий из газоотводной трубки водород можно только, убедившись в его чистоте, то есть в отсутствии в нем примесей кислорода, а также при условии выделения его достаточно сильной струей. Такой анализ водорода называют проверкой его на чистоту (рис. 2.1). Для проведения проверки на чистоту выделяющийся из прибора газ собирают в пробирку вверх дном (водород легче воздуха), закрывают ее большим пальцем и подносят (**осторожно!**) отверстием (палец убирают) к пламени горелки.



Рис. 2.1 – Проба водорода на чистоту

Проба водорода на чистоту, сопровождающаяся резким лающим звуком, свидетельствует о наличии в пробирке гремучей смеси. В этом случае продолжают реакцию получения водорода в приборе, и пробу на чистоту проводят повторно. Если водород воспламеняется и сгорает спокойно, без взрыва, то газ не содержит опасных примесей.

Пробу на чистоту горючего газа, выделяющегося из лабораторной установки, можно провести с помощью мыльных пузырей. Для этого газ пропускают через раствор мыла (лучше взять шампунь) до образования над жидкостью обильной пены. Газоотводную трубку убирают, а к поверхности пены подносят конец длинной зажженной лучинки. По характеру воспламенения и сгорания газа можно судить о наличии или отсутствии в нем примеси кислорода.

Для обеспечения более полной безопасности при поджигании выделяющегося из прибора водорода или другого горючего газа в газоотводную трубку помещают спираль (3-4 см) из тонкой медной проволоки. Медь, обладая высокой теплоемкостью, препятствует проскоку пламени внутрь прибора даже при наличии там примеси кислорода.

Внимание. Многие вещества, получаемые в ходе реакций, можно использовать для других опытов. Остатки не прореагировавших металлов также не следует выбрасывать, а промывать водой (исключая щелочные и щелочноземельные металлы) и использовать повторно.

Порядок выполнения работы

Опыты 2.1 Получение водорода взаимодействием металла с кислотой

Поместите в несколько пробирок по грануле различных металлов (Mg, Al, Zn, Fe, Pb, Cu и т.д.). В каждую пробирку добавьте по 2–3 мл 20%-ного раствора соляной или серной кислоты. Наблюдайте за ходом реакций и сравните интенсивность выделения водорода в зависимости от металла и кислоты. Расположите химические знаки металлов в ряд по уменьшению скорости их взаимодействия с кислотами. Сравните полученный вами ряд металлов с рядом напряжений металлов из учебника. Запишите соответствующие уравнения реакций.

Опыты 2.2 Получение водорода взаимодействием металла с раствором щелочи

Поместите в несколько пробирок по грануле или щепотке порошков различных металлов (Mg, Al, Zn, Fe, Pb, Cu и т.д.). В каждую пробирку добавьте по 2–3 мл 20%-ного раствора гидроксида натрия или гидроксида калия и слегка нагрейте. Сравните полученные данные с результатами предыдущего опыта и сделайте соответствующие выводы.

Опыты 2.3 Получение водорода взаимодействием металла с водой
Поместите в несколько пробирок по кусочку, грануле или щепотке порошков различных металлов (Na, Ca, Mg, Al, Zn, Fe, Pb, Cu и т.д.). В каждую пробирку добавьте по 2–3 мл воды. Те пробирки, в которых реакция не наблюдается, слегка нагрейте. Сравните полученные данные с результатами предыдущих опытов и сделайте соответствующие выводы. Можно ли на основе проведенных опытов сделать однозначное заключение об относительной химической активности металлов? Какие реакции вы считаете наиболее оптимальными для получения водорода в лаборатории?

Опыты 2.4 Физические свойства водорода

Для изучения свойств водорода воспользуйтесь реакцией между цинком (гранулы) и раствором (1:1) соляной кислоты или серной кислоты (1:5). Проводить реакцию лучше в приборах периодического действия (аппарат Киппа, прибор для получения газов и т.д.) или в унифицированном приборе (рис. 2.2).



Рис. 2.2 – Схемы приборов (аппарат Киппа, прибор для получения газов ППГ-4, унифицированный прибор) для получения различных газов

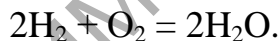
Соберите установку для получения и собирания водорода. Соберите водород в цилиндр и опишите его агрегатное состояние, цвет, запах и растворимость в воде.

Соберите чистый водород в большой пробирке (вверх дном) вытеснением воздуха. «Перелейте» водород в другую чуть меньшего размера пробирку, удерживая ее также вверх дном. Закройте обе пробирки большими пальцами и поднесите поочередно отверстиями к пламени (осторожно!) горелки, убирая при этом палец. Убедитесь, что водород обнаруживается только во второй пробирке.

Подведите в отверстие колбы газоотводную трубку (не касаться стенок колбы) от прибора для получения водорода и пустите газ. Наблюдайте нарушения равновесия прибора по мере наполнения колбы водородом.

Опыты 2.5 Горение водорода

Получите водород одним из наиболее приемлемых для вас способом. В газоотводную трубку вставьте стеклянную трубку (медная спираль) с изогнутым и оттянутым концом. Проверьте газ на чистоту. Подоignite выделяющийся водород:



Обратите внимание на изменение пламени. Вначале оно бесцветно, затем становится желтым. Подержите над пламенем химический стакан и наблюдайте конденсацию паров воды на его стенках.

Опыт 2.6 Водород не поддерживает горение

Установите в штативе толстостенный цилиндр вверх дном.

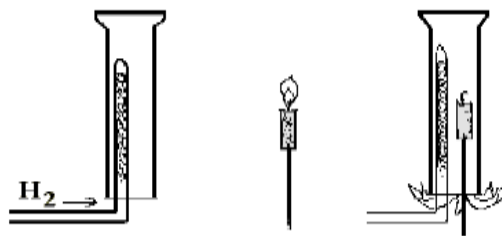


Рис. 2.3 – Водород не поддерживает горение

Укрепите на проволоке огарок свечи так, чтобы его можно было ввести в цилиндр (рис. 2.3). Заполните цилиндр водородом. Зажгите свечу и внесите ее в цилиндр. Водород воспламеняется у отверстия цилиндра, однако свеча в цилиндре гаснет.

Опыты 2.7 Реакции водорода с металлами и неметаллами

К газоотводной трубке от прибора для получения водорода подсоедините стеклянную трубку с расширением посередине (можно

использовать хлоркальциевую трубку), в которой поместите кусочек очищенного от пленок натрия величиной с горошину. Подавайте водород через трубку до полного вытеснения воздуха (проба на чистоту). Нагрейте металл и наблюдайте образование белого дыма гидроксида натрия (рис. 2.4):

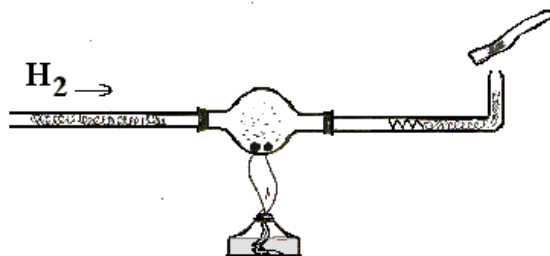
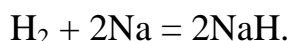
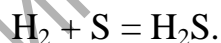
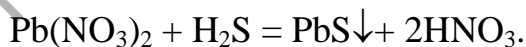


Рис. 2.4 – Взаимодействие водорода с натрием, серой или оксидами металлов

Подсоедините к прибору для получения водорода другую стеклянную трубку с расширением, в которое поместите немного серы. К концу этой трубки подсоедините газоотводную трубку и пустите ток водорода. После проверки его на чистоту, опустите конец газоотводной трубки в раствор нитрата или ацетата свинца (II) и нагрейте серу. При этом протекает реакция:



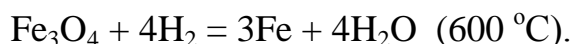
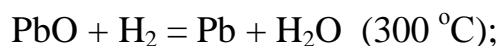
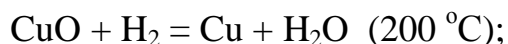
Образующийся сероводород обнаруживается далее реакцией с солью свинца, образуя черный осадок сульфида:



Для сокращения времени проведения опыта можно для обнаружения сероводорода вместо раствора соли свинца использовать бумажку, смоченную в этом растворе. В любом случае после идентификации сероводорода нагревание серы и подачу водорода следует прекратить.

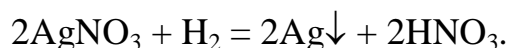
Опыты 2.8 Восстановление металлов из их оксидов

Проведите реакции водорода с оксидом меди (II), оксидом свинца (II) и оксидом железа (II, III) по методике, описанной выше (см. опыт 2.7). Запишите соответствующие уравнения реакций:



Опыт 2.9 Водород вытесняет металлы из растворов их солей

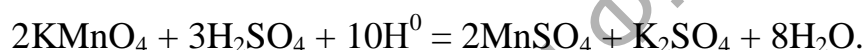
Укрепите пробирку с 10%-ным раствором нитрата серебра в штативе и нагрейте раствор почти до кипения. Опустите в него газоотводную трубку от прибора для получения водорода и пропускайте газ через раствор. Наблюдайте выпадение в осадок мелкодисперсного серебра:



Все ли металлы вытесняются из растворов их солей водородом?

Опыты 2.10 Восстановительные свойства атомарного водорода

а) К раствору (20%) серной кислоты добавьте несколько капель раствора перманганата калия до приобретения розовой окраски. Разлейте раствор в две пробирки. Через раствор в первой пробирке пропускайте водород. Во вторую пробирку прибавьте 2–3 гранулы цинка. Водород в момент образования в результате реакции цинка с кислотой восстанавливает марганец:



Опишите наблюдения.

б) Поместите в пробирку несколько гранул алюминия, сюда же добавьте 3–5 мл концентрированного раствора гидроксида натрия или калия, укрепите пробирку в штативе и нагрейте до кипения. Наблюдайте образование водорода. Добавьте в пробирку несколько кристалликов нитрата калия. Атомарный водород восстанавливает нитратный азот до аммиака:



Выделение аммиака подтвердите с помощью влажной красной лакмусовой бумажки (подержите ее над отверстием пробирки).

Опыт 2.11 Каталитическое окисление водорода

Поместите в фарфоровую чашку 4–5 г оксида хрома (III) и нагрейте сильно в пламени горелки. К горячему веществу поднесите газоотводную трубку от прибора для получения водорода и направьте струю газа, предварительно проверенного на чистоту, на поверхность оксида. Водород воспламеняется. Запишите уравнения реакций.

Лабораторная работа № 3 Азот. Фосфор

Цель: отработать технику выполнения демонстрационных опытов, выработать навыки и умения сочетать технику эксперимента и объяснения учителя, отработать эстетичность оформления демонстрационных опытов

Задачи работы

1. Отработать приемы и технику выполнения демонстрационных опытов
2. Освоить правила работы в химических лабораториях при демонстрации опытов
3. Отработать оптимальность методики эксперимента (сочетание техники эксперимента и слов учителя)
4. Отработать эстетичность оформления демонстрационных опытов
5. Получить азот и его соединения и изучить их свойства
6. Получить фосфор и его соединения и изучить их свойства

Приборы и реактивы

1. Пробирки различной величины
2. Спиртовка
3. Кристаллизатор
4. Резиновые пробки различной величины
5. Изогнутые газоотводные трубки
6. Штатив
7. Стеклянные стаканы различной величины
8. Ложечка для сжигания
9. Лучинки деревянные
10. Банка с песком
11. Хлоркальциевая трубка
12. Асбестовая сетка
13. Лакмусовая бумажка
14. Метилловый оранжевый
15. Лакмус
16. Фенолфталеин
17. Нитрит натрия
18. Известковая вода
19. Сульфат аммония
20. Хлорид аммония
21. Дихромат аммония
22. Карбонат натрия
23. Раствор аммиака конц.
24. Нитрат меди (II)
25. Сера
26. Красный фосфор
27. Железо
28. Литий
29. Магний
30. Цинк
31. Медь
32. Алюминий
33. Натрий
34. Оксид кальция
35. Оксид меди

36. Оксид хрома (III)
37. Хлорид меди (II)
38. Нитрат серебра
39. Бромная вода
40. Серная кислота, раствор 20 %
41. Соляная кислота, раствор 36 %
42. Азотная кислота, раствор конц., а также с $w=2\%$, 10%, 20%
43. Гидроксид натрия, раствор 20 %
44. Перманганат калия, раствор
45. Нитрат калия
46. Парафиновая свеча
47. Дистиллированная вода

Обоснование работы

Соединения элементов главной подгруппы V группы широко используются как на производстве и в сельском хозяйстве, так и в быту. Атомы химических элементов главной подгруппы V группы имеют на внешнем энергетическом уровне по пять электронов – ns^2np^3 . В ряду N – P – As – Sb – Bi неметаллические свойства элементов ослабевают, а металлические – усиливаются. Азот и фосфор – типичные неметаллы. Для азота в неорганических соединениях характерны степени окисления -3 , $+1$, $+2$, $+3$, $+4$, $+5$; образует одно простое вещество – азот (N_2). Фосфор образует несколько аллотропных модификаций, в том числе: белый фосфор, красный фосфор, черный фосфор. Наиболее характерными степенями окисления являются -3 , $+3$, $+5$. Многие реакции, характеризующие свойства азота, фосфора и их соединений являются окислительно-восстановительными процессами. Поэтому при записи уравнений определяйте, изменяются ли степени окисления атомов, какие вещества проявляют восстановительные, а какие – окислительные свойства.

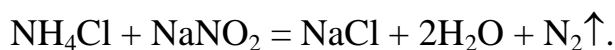
Азотная кислота – сильный окислитель. Восстановление азота кислоты может происходить в зависимости от концентрации кислоты, активности восстановителя и температуры до соединений с различными степенями окисления элемента, образуя: NO_2 , N_2O_3 , NO , N_2O , N_2 , NH_3 и продукты их взаимодействия с водой, кислородом, исходными веществами и т.д. Чаще всего при этом образуются смеси различных продуктов, хотя иногда можно выделить наиболее вероятные направления реакций. Так, концентрированная азотная кислота ($>60\%$), реагируя с различными восстановителями, восстанавливается до NO_2 .

Порядок выполнения работы

Опыт 3.1 Получение и свойства азота

а) Поместите в пробирку твердый нитрит натрия (1–2 г), прилейте 5–6 мл насыщенного раствора хлорида аммония и закройте пробкой с газоотводной трубкой, которую опустите в стакан с водой. Закрепите

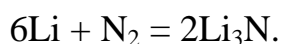
пробирку наклонно в штативе и слегка нагрейте до начала выделения азота (далее реакция идет самопроизвольно):



Соберите азот в пробирку методом вытеснения воды и опишите его физические свойства.

б) Проведите пробу газа горящей лучинкой – она гаснет. Пропустите азот через известковую воду, отметьте отсутствие взаимодействия между этими веществами.

в) К газоотводной трубке прибора присоедините хлоркальциевую трубку, в расширение которой поместите свежесрезанный кусочек лития и пустите газ. Наблюдайте изменение поверхности металла вследствие реакции:



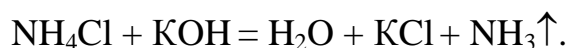
г) Получение азота можно осуществить и другими реакциями. Приготовьте насыщенный раствор сульфата аммония и к 2–3 мл его добавьте 4–5 мл раствора перманганата калия, прибавьте 2–3 капли раствора щелочи и нагрейте смесь до кипения:



Опыт 3.2 Получение и свойства аммиака

Внимание: не делайте глубокого вдоха при определении запаха аммиака.

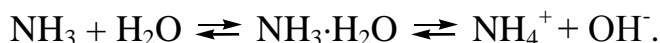
а) Приготовьте в фарфоровой чашке немного твердой смеси хлорида аммония и гашеной извести. (**Будьте внимательны**, так как сразу же начнется выделение аммиака). При отсутствии гашеной извести замените ее твердым гидроксидом натрия или калия. Для обеспечения более спокойного течения реакции можно в этом случае добавить в смесь какое-либо инертное вещество (наполнитель), например, порошок мела. Смесь поместите в пробирку с газоотводной трубкой, горизонтально укрепите в штативе и слегка нагрейте. Выделение аммиака усилится:



б) Получение дозированных объемов аммиака можно осуществить в унифицированном приборе. Поместите в его колбу 10–15 г твердой щелочи, в делительную воронку налейте концентрированный раствор аммиака. Приливая небольшими порциями раствор из воронки в колбу, вы получите регулируемый выход аммиака.

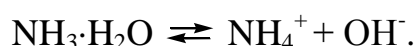
в) Соберите аммиак в пробирку или колбу, находящуюся вверх дном (почему?), закройте ее большим пальцем (перчатки) и установите вертикально в небольшой кристаллизатор с водой, в которую добавлено

несколько капель раствора фенолфталеина. Под жидкостью уберите палец. Аммиак очень хорошо растворяется в воде, и она заполняет почти всю пробирку, окрашиваясь в малиновый цвет:



Опыт называется «Фонтан». Опишите определяемые органами чувств физические свойства аммиака.

Поднесите к газоотводной трубке прибора для получения аммиака влажную фиолетовую или красную лакмусовую бумажку, она посинеет. Этот опыт доказывает, что гидрат аммиака обладает основными свойствами вследствие его диссоциации:



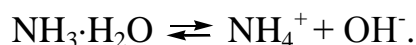
г) Поднесите к газоотводной трубке при получении аммиака стеклянную палочку, смоченную в концентрированном растворе соляной кислоты. Наблюдайте образование густого «дыма»:



Если палочку держать ниже газоотводной трубки, то реакция прекратится, так как аммиак легче воздуха (он из трубки поднимается вверх), а хлороводород тяжелее воздуха (этот газ опускается в атмосфере вниз), то есть газы не вступают во взаимодействие. Если же палочку с хлороводородом держать выше газоотводной трубки, где выделяется аммиак, то условия для контакта газов будут наиболее подходящими, и реакция пойдет с наибольшим выходом.

Опыт 3.3 Свойства гидрата аммиака ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

а) Разбавленный раствор аммиака разлейте в три пробирки и добавьте в них по 2–3 капли нейтральных растворов лакмуса, метилового оранжевого, фенолфталеина. Изменение окраски индикаторов свидетельствует о щелочной среде гидрата аммиака:



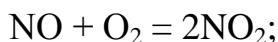
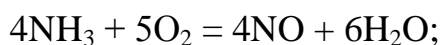
Осторожно испытайте раствор на запах, он пахнет аммиаком:



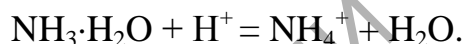
Процесс разложения усиливается при нагревании и при добавлении щелочи.

б) Налейте в колбу (200 мл) 20–30 мл концентрированного раствора аммиака, добавьте несколько гранул твердой щелочи и прикройте колбу влажным ватным тампоном. Одновременно наберите в ложечку для сжигания

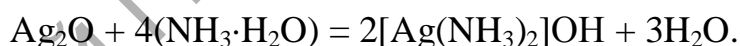
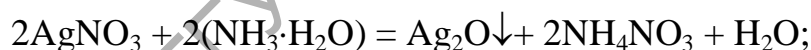
веществ порошок оксида хрома (III), сильно нагрейте в пламени горелки и внесите в колбу, прикрывая ее ватным тампоном. Легким встряхиванием высыпайте небольшими порциями порошок оксида в верхней зоне колбы. Наблюдайте образование искр в результате каталитического (катализатором является оксид хрома (III)) окисления аммиака, наряду с этим протекает ряд других реакций:



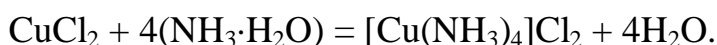
в) Добавьте к раствору (2 мл) аммиака 2–3 капли раствора (1%) фенолфталеина и по капле прилейте 5%-ный раствор соляной, серной, азотной или другой кислоты. Наблюдайте обесцвечивание раствора в результате реакции нейтрализации с образованием соли аммония:



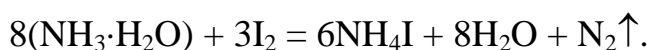
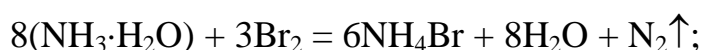
г) К раствору нитрата серебра прибавляйте по каплям раствор гидрата аммиака. Наблюдайте образование осадка, который затем растворяется в избытке реактива, с образованием гидроксида диамминсеребра (I), который часто называют также аммиачным раствором оксида серебра:



д) Проведите аналогичный опыт взаимодействия избытка гидрата аммиака с раствором хлорида меди (II) и наблюдайте образование растворимой комплексной соли хлорида тетраамминмеди (II):



е) Аммиак обладает восстановительными свойствами. Добавьте небольшими порциями 10%-ный раствор аммиака к бромной воде и иодной воде до их полного обесцвечивания:



ж) Налейте в пробирку 2–3 мл 10%-ного раствора аммиака и добавьте 2 капли раствора перманганата калия. Нагрейте смесь и наблюдайте ее обесцвечивание. Выпадает осадок кирпично-красного цвета:



Опыт 3.4 Соли аммония и их свойства

а) Определите запах хлорида аммония. Убедитесь, что эта соль аммония устойчива. Однако при более высокой температуре (350 °С) она также разлагается:



Поместите в расширение хлоркальциевой трубки немного твердого хлорида аммония, укрепите в штативе, опустив одно отверстие ниже второго примерно на 45°. В верхнее и нижнее отверстия трубки вложите по влажной фиолетовой лакмусовой бумажке. Нагрейте соль в трубке и наблюдайте изменение окраски лакмуса в верхнем отверстии на синюю, а в нижнем – на красную. Объясните закономерность этих изменений, приняв во внимание плотность газообразных продуктов реакции.

б) Добавьте в пробирку с хлоридом аммония несколько капель концентрированного раствора щелочи и смесь слегка нагрейте. Поднесите к отверстию пробирки влажную фиолетовую лакмусовую бумажку. Она краснеет. Осторожно определите запах, пахнет аммиаком. Эта реакция является качественной реакцией на соли аммония:



в) Соли аммония обладают восстановительными свойствами. Приготовьте и хорошо перемешайте смесь хлорида аммония (1 г) и оксида меди (II) (2 г), переложите ее в пробирку и сильно нагрейте. Данная реакция восстановления металлов из оксидов лежит в основе применения хлорида аммония (нашатыря) в качестве средства для травления металлов при паянии:



г) Насыпьте горкой (5–8 г) порошок мелкокристаллического дихромата аммония на лист асбеста или на другую несгораемую подставку. Поднесите к веществу горящую лучинку. Как только начнется реакция, она является экзотермической, лучинку уберите и погасите в стакане с песком. Внешне процесс разложения соли похож в миниатюре на извержение вулкана с обильным выделением «пепла» – оксида хрома (III):

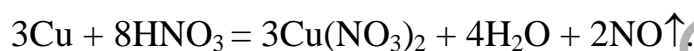


Соберите порошок оксида и сохраните его для проведения опытов с этим веществом.

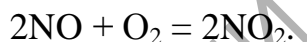
Опыт 3.5 Оксиды азота и их свойства

Внимание! опыты проводите с минимальными количествами веществ и в вытяжном шкафу или с соблюдением других мер безопасности работ с ядовитыми газами!

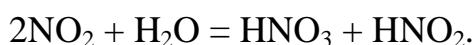
а) Укрепите в штативе вертикально пробирку, опустив ее в стакан с охлаждающей смесью (вода со снегом или льдом). Положите в пробирку несколько кусочков тонкой очищенной от изоляции медной проволоки и прилейте 2–3 мл азотной кислоты (20%). В этих условиях протекает реакция:



В начале реакции вы увидите в пробирке над веществами появление бурых паров оксида азота (IV) – NO_2 , который образуется вследствие немедленного окисления оксида азота (II) кислородом воздуха:

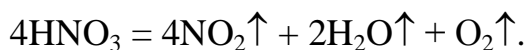


б) По мере дальнейшего протекания реакции меди с кислотой с образованием NO и расходования кислорода, бесцветный оксид азота (II) вытесняет бурые пары NO_2 из пробирки. Теперь над реагирующей смесью будет бесцветная зона, а окрашенный оксид азота (IV) будет наблюдаться на выходе из пробирки. Поднесите с помощью пинцета к отверстию пробирки влажную лакмусовую бумажку, она покраснеет, так как диоксид азота с водой реагирует следующим образом:

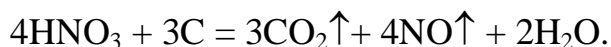


Опыт 3.6 Свойства азотной кислоты и ее солей

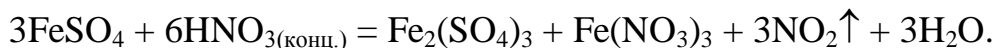
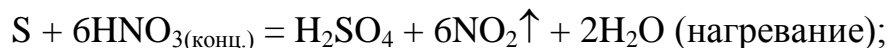
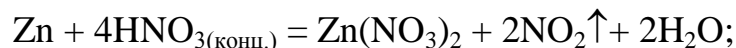
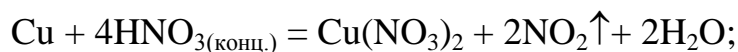
а) Налейте концентрированной азотной кислоты (0,5–1 мл) в пробирку и внесите ее в пламя пробирки. Наблюдайте кипение жидкости с разложением:



б) Опустите в жидкость конец тлеющей лучинки. Уголь бурно реагирует с кислотой (возможно предварительное воспламенение лучинки):

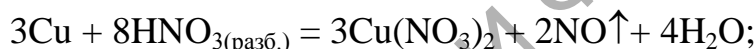


в) Поместите в пробирки по небольшой порции меди, цинка, серы, железного купороса, очищенный железный гвоздь, и алюминиевую проволоку. Прилейте к этим веществам по 1 мл концентрированной азотной кислоты. В первых четырех пробирках вы увидите выделение бурых паров:

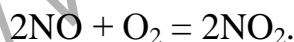


г) Концентрированная азотная кислота на холоду пассивирует такие металлы, как: алюминий, железо, хром и др., поэтому в некоторых пробирках в предыдущем опыте реакции не наблюдаются.

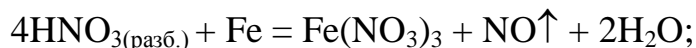
д) При взаимодействии разбавленной азотной кислоты (около 20%) со слабыми восстановителями (медь, серебро, неметаллы), азот кислоты восстанавливается преимущественно до оксида азота (II). Поместите в пробирки небольшие порции меди и красного фосфора. Добавьте в каждую пробирку по 2–3 мл разбавленной азотной кислоты и наблюдайте ход реакций:



Образующийся монооксид азота на воздухе окисляется до диоксида азота:

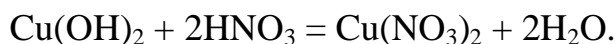
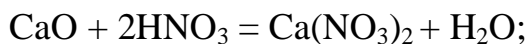


е) При взаимодействии разбавленной и очень разбавленной (2–5%) азотной кислоты с сильными восстановителями (цинк, алюминий, магний, кальций, железо и др.) азот восстанавливается до соединений со степенями окисления элемента от +2 до –3. Проведите реакции этих металлов с разбавленной и очень разбавленной азотной кислотой. Процессы могут протекать по основным уравнениям (вероятнее всего несколько направлений):

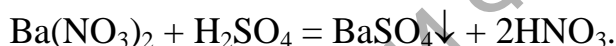
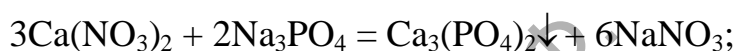
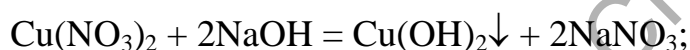


ж) Разбавленная (как и концентрированная) азотная кислота обладает также свойствами, характерными (общими) для всех кислот. Наберите в три пробирки небольшие порции основного оксида (CaO, CuO и т.д.), соли (Na₂CO₃, CaCO₃, Na₂SiO₃ и т.д.), основания (NaOH, Cu(OH)₂, Fe(OH)₂ и т.д.).

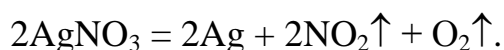
К каждому веществу добавьте по 3–4 мл раствора (10%) азотной кислоты, наблюдайте растворение веществ в соответствии с уравнениями реакций:



з) Нитраты обладают свойствами, характерными для всех солей. Налейте в три пробирки по 1–2 мл растворов (5%) нитрата меди (II), нитрата кальция, нитрата бария и добавьте, соответственно, по 1–2 мл растворов щелочи, соли и кислоты, вступающие в реакции ионного обмена с исходными соединениями:



и) Соли азотной кислоты кроме общих для солей свойств, обладают также специфическими свойствами. Поместите в три пробирки по щепотке нитрата натрия (калия), нитрата меди и нитрата серебра, укрепите пробирки в штативе и нагревайте поочередно все соли. В каждом случае обращайтесь внимание на выделение газа и его окраску, на остаток в пробирке после нагревания и его цвет. В каждую пробирку опускайте тлеющую лучинку. Напишите уравнения реакций, учитывая, что нитраты активных металлов разлагаются преимущественно на нитрит и кислород; соли менее активных металлов – на оксид металла, диоксид азота и кислород; нитраты ртути и благородных металлов – на металл, диоксид азота и кислород:



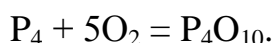
Опыты 3.7 Свойства фосфора

а) Рассмотрите образец красного фосфора и опишите его внешние признаки. Значения физических констант всех аллотропических модификаций фосфора найдите в справочной литературе.

Внимание! Проведение ряда опытов с фосфором сопровождается воспламенением и горением веществ. Не допускайте их длительного горения в воздухе, и ложечки или палочки с горящими веществами незамедлительно гасите, опуская их в заранее приготовленные банки с водой или с песком.

Поместите на дно сухой пробирки немного сухого красного фосфора, опустите в нее стеклянную палочку и заткните отверстие сосуда ватным тампоном. Нагрейте фосфор в пламени, стараясь не разогреть всю пробирку. Наблюдайте появление белого дыма – это происходит окисление фосфора кислородом воздуха, заполнявшего пробирку. Затем при температуре выше 400°C красный фосфор превращается в белый фосфор, пары которого конденсируются на холодных стенках пробирки и на стеклянной палочке в виде налета (с примесью оксида фосфора) и маслянистых капель желтоватого цвета.

Осторожно, держа пробирку подальше от себя и окружающих, выньте палочку из пробирки. Белый фосфор воспламеняется и сгорает ярким пламенем с выделением белого дыма оксида фосфора:

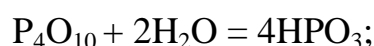
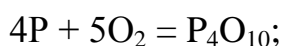


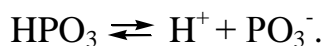
б) Белый фосфор в отличие от красного фосфора ядовит и более огнеопасен, поэтому к остатку белого фосфора в пробирке прилейте раствор сульфата меди или нитрата серебра. Происходят окислительно-восстановительные реакции, в которых белый фосфор играет роль восстановителя:



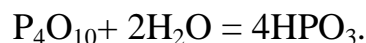
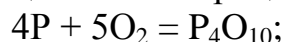
в) Красный фосфор химически более инертен, и его восстановительные свойства выражены слабее. Налейте в две пробирки по 1-2 мл растворов сульфата меди (II) и нитрата серебра и добавьте по крупинке красного фосфора. Будут ли в этом случае протекать реакции?

г) Наберите в ложечку для сжигания немного фосфора, подожгите его в пламени горелки и внесите в коническую колбу с небольшим количеством воды, к которой добавлено несколько капель раствора метилового оранжевого, не касаясь ложечкой жидкости в сосуде. Для предотвращения выхода образующегося оксида фосфора из колбы, заткните ее ватным тампоном, смоченным разбавленным раствором щелочи. Когда фосфор в колбе от недостатка кислорода погаснет, выньте ложечку из колбы и опустите в банку с песком или с водой. Колбу вновь быстро заткните тампоном и встряхните ее круговыми движениями для ускорения растворения оксида фосфора в воде с образованием раствора метафосфорной кислоты. Раствор окрасится метиловым оранжевым в розовый цвет. Запишите уравнения проведенных реакций:



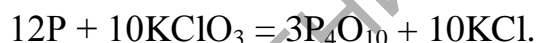


д) Распределите образец красного фосфора (1 г) по дну фарфоровой чашки и оставьте на некоторое время во влажном месте. На воздухе фосфор медленно окисляется. Продукты окисления, впитывая влагу из воздуха, образуют мокрую кашу. Упрощенно весь процесс можно выразить схемой:

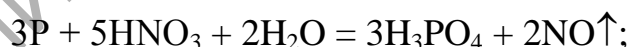


е) Добавьте к порции полученного влажного фосфора еще несколько капель воды и проверьте среду смеси с помощью бумажки универсального индикатора. Проба установит кислую среду.

ж) На подставке металлического штатива поместите на небольшом расстоянии (0,5–1 см) щепотку сухого красного фосфора и щепотку хлората калия (по 0,2 г). Мягкой кисточкой смешайте вещества, накройте смесь листочком бумаги и ударьте по ней молотком. Происходит взрыв:



з) В вытяжном шкафу в пробирке (укрепите ее вертикально в лапке металлического штатива) нагрейте немного смеси фосфора (0,2 г) с 2–3 мл азотной кислоты, доведите смесь до слабого кипения. Наблюдайте постепенное растворение фосфора и появление облака бурого газа над пробиркой. Происходит окисление фосфора до фосфорной кислоты и восстановление азота до оксида азота (II), который на воздухе окисляется до оксида азота (IV):



Запишите наблюдения, составьте баланс для протекающих процессов.

Лабораторная работа № 4 Получение солей

1. Основы планирования химического синтеза

2. Физико-химические основы и методы синтеза химических соединений

В химических лабораториях каждый день синтезируются сотни новых веществ. Открываются новые реакции, разрабатываются новые способы получения органических веществ, внедряются новые методы стимулирования химических реакций и новые методы исследования

химических соединений. Продуктами синтеза, осуществляемого в промышленных масштабах, являются пластмассы, химические волокна, красители, лекарственные препараты, сельскохозяйственные химикаты, моющие средства, душистые вещества и многие другие вещества и материалы, необходимые человеческому обществу. Современная химия располагает огромным экспериментальным и теоретическим материалом, а уровень развития синтеза может служить мерилем научно-технического прогресса. Интенсивно развиваются как синтетическая, так и теоретическая химия. Все это исключает подход к изучению химии как суммы фактов, подлежащих запоминанию. Главной задачей становится выработка у студентов химического мышления, способности видеть и находить в многообразии формул и реакций определенные закономерности и связи, способности понимать логику химических явлений. Следует учесть также, что студенты не подразделяются на экспериментаторов и теоретиков. Их подготовка преследует одновременно две цели: во-первых, вооружение теоретическими знаниями, во-вторых, выработку навыков экспериментальной работы в химической лаборатории, иначе говоря, умения работать руками. Привлечение студентов к научно-исследовательской работе (НИР) эффективно способствует достижению обеих указанных целей. Характер современного химического исследования таков, что для его успешного осуществления необходимы как «хорошие руки», владеющие разнообразными химическими и физическими методами исследования, так и «хорошая голова», под которой понимают не просто высокий уровень предметных знаний, а прежде всего способность к химическому мышлению. Выработка последнего лучше всего достигается в процессе активного, целеустремленного научного поиска. В деле формирования профессионального интереса и выработки исследовательских навыков широкими возможностями обладают общие и специальные лабораторные практикумы. Хотя овладение экспериментальной техникой требует больших затрат времени и усилий, обычно живая лабораторная работа нравится студентам. Многие зависит от удачной организации практикума, подбора лабораторных работ.

Цель: получить сложные неорганические соединения; выработать у студентов навыки обращения с установками для получения очистки и выделения соединений

Задачи работы

1. Научиться планировать синтез, производить теоретическое обоснование, расчеты
2. Практически изучить основные лабораторные приемы работы: *охлаждение, перемешивание, упаривание, фильтрование, высушивание*
3. Развить умение анализа и сопоставления литературных и экспериментальных данных

4. Изучить некоторые экспериментальные методы качественного определения неорганических соединений
5. Получить отдельные соли и изучить их свойства

Приборы и реактивы

1. Железные стружки
2. Серная кислота, 20%
3. Азотная кислота, конц.
4. Раствор красной кровяной соли ($K_3[Fe(CN)_6]$)
5. Иод
6. Карбонат калия
7. Гидроксид калия
8. Перманганат калия
9. Соляная кислота, 36%
10. Раствор гидроксида натрия с известной концентрацией
11. Электрическая плитка
12. Стеклянные стаканы
13. Фарфоровые чашки
14. Воронка Бюхнера
15. Колба Вюрца
16. Дистиллированная вода
17. Этиловый спирт

Обоснование работы

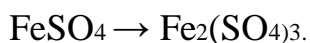
В водном растворе проводят синтез солей на основе различных реакций: окислительно-восстановительных, обмена, соединения, в том числе, комплексообразования. Обменные реакции протекают в растворе с достаточно большой скоростью вследствие высокой степени диспергирования и незаторможенной диффузии. Например, при сливании растворов хлорида бария и сульфата натрия сразу выпадает осадок. Для ряда окислительно-восстановительных реакций и реакций с участием малорастворимых веществ необходимо учитывать возможность одновременного протекания процессов гидролиза, образования аквакомплексов, окисления и восстановления водой.

Так как некоторые реагенты подвергаются в водном растворе гидролизу, получить ряд средних солей трудно или невозможно. При этом образуются или примеси труднорастворимых основных солей, или, вообще, основные соли или гидроксиды металлов. В синтезе для предотвращения гидролиза раствор подкисляют (гидролиз по катиону) или подщелачивают (гидролиз по аниону). Однако это не всегда приводит к нужному результату. При гидролизе могут образоваться продукты разного состава, равновесие смещается в сторону образования наименее растворимого из них, поэтому не всегда возможно предсказать состав реальных осадков. Если гидролизу подвергаются оба исходных вещества (одна соль гидролизует по катиону, другая по аниону) синтез еще более осложняется.

Порядок выполнения работы

Работа 4.1. Синтез сульфата железа (III) наногидрата **$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$**

Процесс протекает по схемам:



Методика синтеза

Металлическое железо растворяют в полуторном избытке серной кислоты ($w = 20\%$) при нагревании компонентов в химическом стаканчике на электрической плитке. Растворение ведут до окончания энергичного выделения водорода. Если наблюдается упаривание раствора, в ходе реакции добавляют 1–2 мл H_2SO_4 ($w = 20\%$). Обычно операция растворения занимает около часа. Горячий раствор фильтруют через складчатый фильтр, проверяют реакцию среды ($pH = 2-3$), в случае необходимости подкисляют. Упаривают раствор с таким расчетом, чтобы массовая доля полученной соли в растворе составляла примерно 40–50%. Реально – до половины объема. К горячему раствору добавляют (*осторожно!*) азотную кислоту, выполняющую роль окислителя (количество HNO_3 рассчитывают по уравнению для схемы: $Fe(II) \rightarrow Fe(III)$). Температура реакционной массы должна поддерживаться около 95–100°C. Через 10–15 мин. после добавления окислителя проводят пробу на ионы $Fe(II)$ с помощью красной кровяной соли, гексацианоферрата (III) калия.

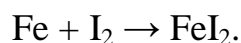
Проведение пробы. Качественную реакцию на присутствие ионов железа (II) проводят капельным методом. Для этого на полоску фильтровальной бумаги наносят каплю реакционной смеси и рядом – каплю раствора красной кровяной соли $K_3[Fe(CN)_6]$. В месте соприкосновения капель при отсутствии ионов $Fe(II)$ не должно появляться синего окрашивания.

Если реакция не дошла до конца, добавляют 1–2 мл концентрированной азотной кислоты к горячему раствору и повторяют пробу через несколько минут. Раствор фильтруют (если он мутный), добавляют несколько капель концентрированной H_2SO_4 (осторожно) и упаривают до образования тягучей массы (ее температура должна быть 120°C). Массу охлаждают до 50°C, кристаллы отфильтровывают, сушат при 50–60°C. Полученный препарат обычно достаточно чистый. В случае необходимости его очищают химическим методом.

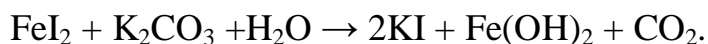
Работа 4.2 Синтез иодида калия, KI

Иодид калия – прозрачные или матовые кубические кристаллы, хорошо растворимые в воде с поглощением тепла. Водный раствор на свету постепенно желтеет, вследствие выделения свободного иода. Соль растворима в этаноле, ацетоне и несколько хуже в пиридине.

Рекомендации по проведению синтеза Синтез иодида калия в данном методе основан на «косвенном» иодировании. Сначала иодируют железо:



Затем иодид железа разлагают карбонатом калия:



Чтобы освободиться от соединений железа их переводят в гидроксид железа (III). Качественную реакцию на присутствие ионов железа (II) проводят капельным методом. Для этого на полоску фильтровальной бумаги наносят каплю реакционной смеси и рядом – каплю раствора красной кровяной соли $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. В месте соприкосновения капель при отсутствии ионов $\text{Fe}(\text{II})$ не должно появляться синего окрашивания. На стадии превращения $\text{Fe}(\text{OH})_2$ в $\text{Fe}(\text{OH})_3$ рекомендуется поставить на плитку стаканчик с 10 мл дистиллированной воды для промывания осадка.

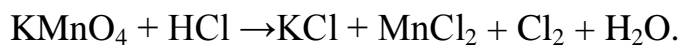
Методика синтеза. В коническую колбу объемом 250 мл помещают 3,5 г чугунных стружек, 35 мл воды и порциями при перемешивании (от руки) добавляют 8,5 г растертого в порошок иода. *Внимание!* В колбе не должны появляться фиолетовые пары иода. В противном случае колбу охлаждают в кристаллизаторе с холодной водой. Реакция идет с разогреванием, но для завершения процесса смесь необходимо подогреть на асбестовой сетке. Когда жидкость в колбе приобретет зеленовато-желтый цвет, ее сливают с избытка железа в фарфоровую чашку, обмывают колбу двумя порциями по 3 мл воды и переносят промывные воды в ту же чашку. Содержимое чашки нагревают до кипения и вливают в нее раствор карбоната калия (5г в 20 мл воды). Загустевшую смесь продолжают нагревать на сетке до тех пор, пока проба на ион $\text{Fe}(\text{II})$ не станет отрицательной. Реакция среды должна быть щелочной (*проба!*). Смесь фильтруют через воронку Бюхнера, промывают осадок гидроксида железа (III) двумя-тремя порциями горячей воды по 3 мл и фильтрат упаривают до появления кристаллической пленки. Осадок отфильтровывают, промывают 5–7 каплями ледяной воды, тщательно отжимают и высушивают между листами бумаги, а затем на воздухе. Определяют выход чистого иодида калия. Фильтрат повторно упаривают в маленькой фарфоровой чашке, получая более загрязненный препарат (его сдают отдельно от первой порции). Объем фильтрата после отделения осадка измеряют для расчета потерь вещества в растворе. Определяют общий выход соли. Загрязненную порцию иодида калия кристаллизуют из этанола.

Работа 4.3 Синтез хлората калия, KClO_3 (бертолетовой соли, хлорно-токислового калия)

В основе данного синтеза лежит окислительно-восстановительный процесс типа диспропорционирования. При взаимодействии свободного хлора с горячим раствором щелочи или поташа идет одновременное восстановление хлора до ионов Cl^- и окисления его до хлорат-ионов ClO_3^- .



В свою очередь, свободный хлор получают окислением хлороводородной кислоты сильным окислителем: перманганатом калия или диоксидом марганца:



Методика синтеза. Получение хлора. В колбу Вюрца (рис. 4.1) насыпают небольшое количество перманганата калия и такое количество воды, чтобы слой соли был слегка покрыт водой. Эта мера предосторожности применяется потому, что в первый момент взаимодействие перманганата калия (KMnO_4) с раствором соляной кислоты может пойти бурно, возможно даже вскипание смеси.

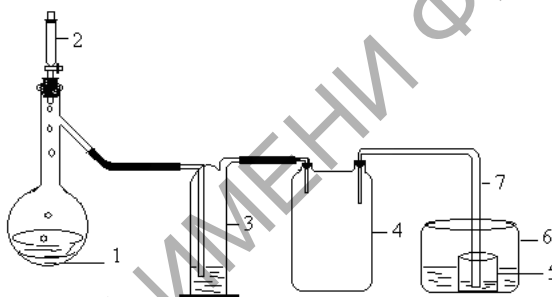


Рис. 4.1 – Прибор для получения хлора

1 – колба с перманганатом калия, 2 – капельная воронка с соляной кислотой, 3 – промывная склянка с водой, 4 – предохранительная склянка, 5 – стакан-реактор, 6 – стакан-водяная баня, 7 – газоотводная трубка.

В капельную воронку помещают концентрированный раствор соляной кислоты и по каплям добавляют ее в колбу Вюрца. Выделяющийся хлор пропускают вначале через воду, поглощающую HCl и другие примеси. Высушивание газа в данном случае необязательно, т.к. реакционная смесь является водным раствором. Затем газ поступает в предохранительную пустую склянку, используемую на случай переброса реакционной массы. Последний возможен, если ток газа ослабеет, т.к. возникнет пониженное давление. Чтобы этого не случилось, при уменьшении скорости пробулькивания пузырьков газа следует подогреть колбу Вюрца на горелке через асбестовую сетку. После предохранительной склянки хлор поступает в поглотительную смесь, в качестве таковой можно использовать воду или слабый раствор щелочи. Когда вся система будет заполнена хлором, что заметно по цвету сосудов на белом фоне, газоотводную трубку опускают в реакционную смесь.

Методика синтеза. В химический стакан емкостью 30 мл наливают 10 мл насыщенного (50%) раствора KOH , нагретого предварительно почти до

кипения. Этот стаканчик помещают в другой стакан (рис. 4.1), с водой, которая должна слабо кипеть (на электроплитке). Ток хлора пропускают в течение 7–10 минут. Необходимо следить за тем, чтобы *трубка не забивалась* выпадающими кристаллами. Если это произойдет, то тонкой стеклянной палочкой следует очистить просвет трубки от кристаллов. Конец реакции можно определить по индикаторной бумаге: реакция среды должна быть нейтральной или слабощелочной. По окончании процесса вынимают, газоотводную трубку из реакционной смеси, обмывая ее несколькими каплями воды из пипетки, прекращают получение хлора и опускают трубку в поглотительную склянку, следя за тем, чтобы *не было переброса жидкости* (для этого трубку время от времени вынимают из жидкости). Реакционную массу охлаждают на ледяной бане, отфильтровывают в вакууме, промывают два раза небольшими порциями ледяной воды (по 2 мл) и высушивают сначала между листами фильтровальной бумаги, затем на воздухе, взвешивают и определяют выход в процентах к теоретическому. Расчет теоретического выхода ведут по щелочи, предварительно высчитав ее содержание в 10 мл 50%-ного раствора (с учетом плотности). При исследовании окислительных свойства полученного препарата к нескольким кристалликам хлората калия нужно прибавить 1–2 капли концентрированного раствора серной кислоты. Повторить опыт с концентрированным раствором соляной кислоты (пипетку предварительно вымыть от серной кислоты).

Полученный хлорат калия можно очистить перекристаллизацией из воды. Для этого растворяют 10 г препарата в 30 мл кипящей воды, раствор фильтруют через нагретый фильтр и охлаждают. Кристаллы отфильтровывают, промывают и сушат при температуре не выше 40°C.

Лабораторная работа № 5 Получение комплексных соединений

Цель: получить сложные неорганические соединения; выработать у студентов навыки обращения с установками для получения очистки и выделения соединений

Задачи работы

1. Научиться планировать синтез, производить теоретическое обоснование, расчеты
2. Практически изучить основные лабораторные приемы работы: *охлаждение, перемешивание, упаривание, фильтрование, высушивание*
3. Развить умение анализа и сопоставления литературных и экспериментальных данных
4. Изучить некоторые экспериментальные методы качественного определения неорганических соединений
5. Получить некоторые комплексные соединения и изучить их свойства

Приборы и реактивы

1. Сульфат железа (III)
2. Оксалат натрия
3. Хлорид бария дигидрат
4. Хлорид цинка
5. Хлорид аммония
6. Хлорид кобальта
7. Карбонат натрия
8. Металлический цинк
9. Соляная кислота, конц.
10. Раствор аммиака, конц.
11. Карбонат кобальта (II)
12. Бромоводородная кислота
13. Бромид аммония
14. Пероксид водорода, 30%
15. Этиловый спирт
16. Воронка Бюхнера
17. Нитрат серебра
18. Водяная баня
19. Электрическая плитка
20. Стеклообразователи
21. Эксикатор
22. Фарфоровые чашки
23. Дистиллированная вода

Обоснование работы

Комплексы имеют исключительно большое значение в живой и неживой природе. Гемоглобин, благодаря которому осуществляется перенос кислорода из легких к клеткам ткани, является комплексом железа, а хлорофилл, ответственный за фотосинтез в растениях, – комплексом магния. Значительную часть природных минералов, в том числе многие силикаты и полиметаллические руды, также составляют комплексы. Химические методы извлечения металлов из руд связаны с образованием легко растворимых, легкоплавких и высоколетучих комплексов. Современная химическая промышленность широко использует комплексы как катализаторы.

С использованием комплексов связана возможность получения многообразных лаков и красок, прочных электрохимических покрытий, фотоматериалов, надежных средств переработки и консервирования пищи. Огромное значение имеют комплексные соединения в аналитической химии. Они используются как в качественном, так и в количественном анализе. Такое разнообразие применений заключается в особенностях строения, структуре химических связей.

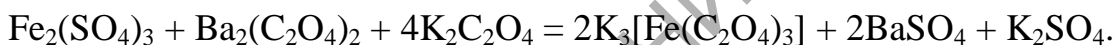
В случае склонности к комплексообразованию важно строго соблюдать стехиометрическое соотношение реагентов, так как при избытке реагентов образуются комплексные соединения. Например, в реакции: $\text{Hg}^{2+}_{(p)} + 2\text{I}^{-}_{(p)} =$

$\text{HgI}_2(\text{т})$ при избытке ионов Γ^- в растворе может идти реакция комплексообразования: $\text{Hg}^{2+}(\text{р}) + 2\Gamma^-(\text{р}) = [\text{HgI}_4]^{2-}(\text{р})$, Прогнозировать такие процессы можно, учитывая устойчивость координационных ионов. В данном случае устойчивость достаточно большая (константа нестойкости ионов $[\text{HgI}_4]^{2-}$ (равна $1,5 \cdot 10^{-30}$). Реакция: $\text{Mg}^{2+}(\text{р}) + 6\text{NH}_3(\text{р}) = [\text{Mg}(\text{NH}_3)_6]^{2+}(\text{р})$ не идет (константа нестойкости иона $[\text{Mg}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ равна $2 \cdot 10^3$).

Порядок выполнения работы

Опыт 5.1 Получение триоксалатоферрата (III) калия

Триоксалатоферрат (III) калия – неорганическое соединение, комплексная соль железа, калия и щавелевой кислоты с формулой $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, растворяется в воде, образует кристаллогидраты – зеленые кристаллы. Триоксалатоферрат (III) калия получают при взаимодействии сульфата железа (III), оксалата бария и оксалата калия в водном растворе:



Под действием света с длиной волны меньше 490 нм соединения Fe (III) количественно восстанавливается до Fe (II) за счет окисления части ионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ до CO_2 :



Образующийся при этом оксалатный комплекс железа (II) хорошо растворим в воде, и выделяется из раствора в виде кристаллогидрата $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ золотисто-желтого цвета.

Вначале необходимо приготовить оксалат бария, для чего к раствору 1,5 г оксалата натрия в 40 мл воды прилить раствор 2,5 г дигидрата хлорида бария в 6 мл воды. Выпавшие кристаллы отфильтровать на воронке Бюхнера и промыть несколько раз холодной водой.

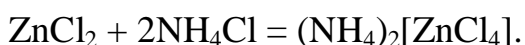
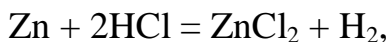
Для получения триоксалатоферрата (III) калия в стакан емкостью 50–100 мл поместить 1,25 г сульфата железа (III), полученный оксалат бария, 1,5 г оксалата калия и 30 мл воды. Нагреть смесь в течение нескольких часов на водяной бане, поддерживая постоянный объем. После отделения осадка сульфата бария упарить фильтрат до объема 5 мл и охладить. Кристаллы триоксалатоферрата (III) калия отфильтровать, промыть небольшим количеством воды, а затем спиртом и высушить в вакуум-эксикаторе над серной кислотой. Препарат следует защищать от солнечного света, сушку лучше производить в темном месте.

Опыт 5.2 Тетрахлорцинкат аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{ZnCl}_4]$

Соединение представляет собой бесцветные блестящие ромбические пластинчатые кристаллы с температурой плавления 150°C . Гигроскопично.

Тетрахлороцинкат аммония применяются в гальваностегии и при пайке, входит в состав флюсов.

Существуют несколько способов получения тетрахлороцинка аммония. Первый метод основан на изначальном получении хлорида цинка и дальнейшем взаимодействии его с хлоридом аммония, до растворения осадка. Полученный раствор тетрахлороцинка аммония упаривают в фарфоровой чашке на водяной бане, до выделения кристаллов. Далее раствору дают охладиться, что вызывает дальнейшую кристаллизацию. Затем кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера и сушат в сушильном шкафу при температуре 100 °С:



Второй метод основан на растворении кристаллических хлорида цинка и хлорида аммония в воде при перемешивании и умеренном нагревании. Затем полученную смесь охлаждают. Выпавшие кристаллы отделяют от маточного раствора вакуумным фильтрованием на воронке с пористой стеклянной пластинкой:



Методика получения. Масса продукта 2–3 грамма. Взвешивают гранулы металлического цинка и вносят их в коническую колбу емкостью 100 см³. Поскольку процесс растворения цинка в концентрированной соляной кислоте протекает очень бурно, что может привести к разбрызгиванию раствора и испарению кислоты, то сначала к цинку приливают 1-2 см³ воды, а затем осторожно небольшими порциями кислоту (36 %). При этом следует учесть, что кислоту требуется взять в объеме, точно в два раза больше рассчитанного по реакции образования средней соли.

В данной работе используют концентрированную соляную кислоту, поэтому перед работой необходимо уточнить содержание HCl в растворе. Если массовая доля HCl в растворе не будет равна 36 %, в расчеты следует внести поправки. Если в конце реакции растворение цинка происходит очень медленно, то следует добавить 1–2 капли 0,5 М раствора хлорида меди (CuCl₂).

Полученный раствор фильтруют через бумажный фильтр для отделения частиц примесей, оставшихся после растворения цинка.

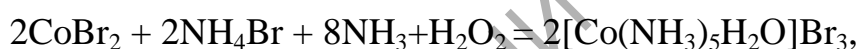
К фильтрату приливают концентрированный водный раствор аммиака (25%) в объеме, необходимом для нейтрализации избыточной HCl. Поскольку аммиак летуч, то непосредственно перед работой уточните содержание NH₃ в растворе таким же способом, как и в случае с кислотой, при необходимости внося поправки в вычисления. Если раствор при этом мутнеет, значит, водного раствора аммиака взято больше, чем следует. В

этом случае по каплям добавляют хлороводородную кислоту до растворения осадка.

Раствор упаривают в фарфоровой чашке на водяной бане до выделения кристаллов. Дают раствору охладиться, что вызывает дальнейшую кристаллизацию. Кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера, сушат в сушильном шкафу при 100 °С и взвешивают.

Опыт 5.3 Получение бромида бромопентааминокобальта (III)

Впервые бромида бромопентааминокобальта (III) был приготовлен окислением кислородом воздуха аммиачного раствора бромида кобальта. Его также готовят из аквапентааминокобальта (III) оксалата и из гидроксида аквапентааминокобальта (III). Последние методы являются косвенными, и выходы при окислении воздухом очень малы. Для приготовления хлорида хлоропентааминокобальта (III) предложено окисление перекисью водорода. Этот способ положен в основу получения бромида бромопентааминокобальта (III) в предложенной методике.



Методика получения. 25 г (0,21 моль) карбоната кобальта медленно обрабатывают 65 мл 42%-ного раствора бромоводородной кислоты. Для удаления остатков не растворившегося оксида, раствор фильтруют с отсасыванием через фильтр из пористого стекла. Фильтрат, находящийся в литровом стакане, обрабатывают 50 г (0,51 моля) бромида аммония и затем 250 мл концентрированного раствора аммиака (приблизительно 3,5 моль $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Не обращая внимания на выделяющийся розовый осадок, медленно при перемешивании добавляют 40 мл 30%-ного пероксида водорода (0,39 моль). Прекращение вспенивания указывает на то, что окисление закончено. Полученный раствор окрашен в темно-красный цвет.

Пока раствор еще не остыл, его помещают под тягу и в течение 2–3-х часов через него пропускают сильный ток воздуха для удаления избытка аммиака. После этого прибавляют концентрированную бромоводородную кислоту до образования розового осадка, появляющегося по мере того, как раствор становится нейтральным. Этот осадок – аквапентааминокобальта (III) бромида. Затем добавляют избыток кислоты (50 мл), а осадок и раствор нагревают в фарфоровой чашке на паровой бане в течение 2 часов. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают перемешиванием с 250 мл воды и снова фильтруют. После этого продукт промывают четырьмя порциями спирта по 25 мл и сушат при 110°. Мелкокристаллическое, окрашенное в светло-фиолетовый цвет вещество весит 70–75 г, что соответствует 90% выхода – при расчете на содержание кобальта в исходном карбонате. Продукт достаточно чист для большинства целей.

Карбонат кобальта готовят прибавлением раствора карбоната натрия к кипящему раствору хлорида кобальта. Полученный осадок несколько раз промывают встряхиванием с водой и фильтрованием до тех пор, пока последние промывные воды не будут давать реакции на ион хлора с нитратом серебра. Если необходимо точно учесть выход комплексной соли, то нужно делать определение кобальта в каждой порции карбоната кобальта.

В случае необходимости, перекристаллизация производится постепенным прибавлением вещества порциями по 25 г к раствору 25 мл аммиака в 500 мл воды, нагретого до 90°C. Раствор фильтруют, добавляют 40 мл бромоводородной кислоты и нагревают в течение 2-х часов на паровой бане. Большие пурпурные кристаллы отфильтровывают, промывают водой и спиртом и сушат.

Если необходимо получить бромид аквапентааминокобальта (III), являющийся в этом синтезе промежуточным продуктом, то часть его, которая выпала в осадок, можно отфильтровать, а оставшийся в растворе – извлечь добавлением равного объема 95%-го спирта. Вещество сушат над серной кислотой. Выход – 75 г (82%) при расчете на содержание кобальта в исходном материале.

Лабораторная работа № 6 Синтез бромэтана

Цель: получить бромэтан из спирта; выработать навыки обращения с химической посудой, реактивами; познакомить с некоторыми методами очистки и выделения органических соединений.

Задачи работы

1. Ознакомить студентов со способом непрямого галогенирования спиртов
2. Научить выделять полученный продукт из реакционной массы
3. Ознакомить с побочными процессами, проходящими при проведении синтеза, со способами утилизации отработанных реактивов
4. Научить работать со справочниками по органической химии
5. Выработать навыки обращения с химической посудой, реактивами
6. Получить бромэтан из спирта

Приборы и реактивы

1. Спирт этиловый 40 см³
2. Азотная кислота, 5 % 0,5 см³
3. Кислота серная (конц.) 75 см³
4. Уксусная кислота 0,3 см³
5. Гидроксид натрия (1н) 0,2 см³
6. Бромид калий 60 г
7. Хлорид кальция безводный 10 г
8. Нитрат серебра (2 %) 2 см³

9. Йодид натрия 0,2 г
10. Ацетон 2 см³
11. Установка для синтеза (рис. 6.1)
12. Электрическая плитка
13. Баня песчаная
14. Делительная воронка
15. Воронка 1
16. Мерный цилиндр (50 см³)
17. Мерный цилиндр (100 см³)
18. Колба-приемник 1
19. Пробка с хлоркальциевой трубкой

Обоснование работы

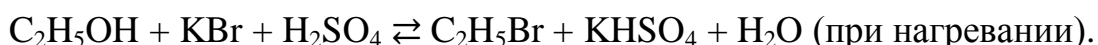
Синтез галогенпроизводных углеводородов может быть осуществлен из алканов (по радикальному механизму), из алкенов (по механизму радикального или электрофильного присоединения), из ароматических углеводородов (электрофильным замещением), из спиртов (нуклеофильным замещением гидроксила), взаимодействием карбонильных соединений с галогенидами фосфора, тиоилом, фосгеном.

В реакциях нуклеофильного замещения реакционная способность спиртов изменяется следующим образом: в третичных спиртах гидроксил замещается легче, чем во вторичных, а вторичные спирты более реакционноспособные, чем первичные.

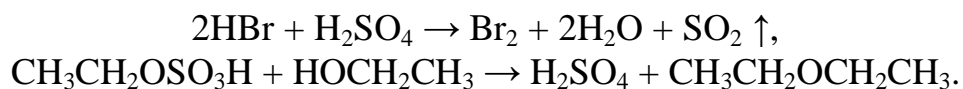
Электрофильное присоединение к алкенам протекает по правилу Марковникова, радикальное – против правила Марковникова. В реакциях радикального замещения наиболее активный атом водорода у третичного атома углерода.

Бромэтан и другие галогенпроизводные углеводороды применяют в органическом синтезе для алкилирования. Галогеналкилы вступают в реакцию со многими классами органических соединений и поэтому нашли применение как в промышленном, так и в препаративном синтезе. В лабораторных условиях галогеналкилы часто получают нуклеофильным замещением гидроксила в спирте на галоген.

Для получения бромэтана применяют этиловый спирт:



При этом также протекают и побочные реакции:



Для уменьшения потери продукта необходимо соблюдать условия проведения реакции.

Порядок выполнения работы

Получение бромэтана. В круглодонную колбу налейте 40 см³ этилового спирта, 35 см³ воды и осторожно, небольшими порциями 75 см³ концентрированной серной кислоты. Раствор охладите под струей воды до комнатной температуры, перемешивая его вращательными движениями. Затем небольшими порциями (через воронку, чтобы не загрязнить горловину колбы) всыпьте тонко растертый порошок бромида калия. Разбавление спирта и измельчение бромида калия необходимо проводить при охлаждении (лед) для избежания побочной реакции, протекающей с выделением брома и диоксида серы.

К колбе присоедините дефлегматор, холодильник Либиха и алонж. Конец алонжа опустите в коническую колбу, в которую налейте воды и поместите кусочки льда. Конец алонжа погрузите в воду на 2–3 см. Правильность сборки установки проверяет преподаватель или лаборант. Реакционную смесь нагрейте на песчаной бане, схема установки приведена на рис. 6.1

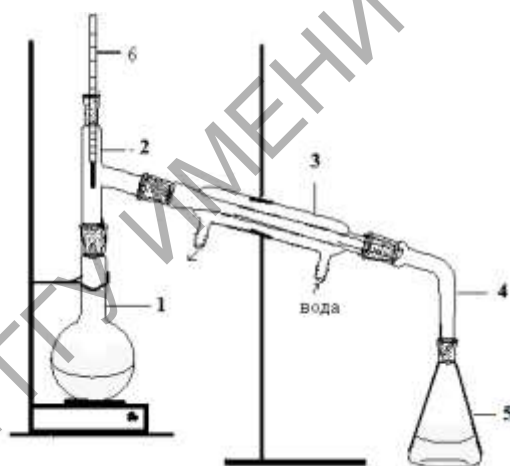


Рис. 6.1 – Прибор для простой перегонки

1 – колба реакционная (может быть Вюрца), 2 – насадка Вюрца, 3 – холодильник, 4 – алонж, 5 – приемник, 6 – термометр.

В случае сильного вспенивания из-за развития побочных реакций нагревание уменьшают. После выделения основной части бромистого этила в колбе создается разрежение, и вода через алонж из приемника поднимается в холодильник и может попасть в колбу с нагретой серной кислотой. Необходимо быть внимательным при проведении синтеза, и в случае подъема жидкости в алонже сдвинуть его с холодильника. В колбе создается атмосферное давление, и жидкость опустится. после этого ставят алонж в первоначальное положение и продолжают работу. Реакцию ведут до прекращения выделения маслянистых капель бромистого этила.

Выделение и очистка бромэтана. Содержимое конической колбы-приемника перенесите в делительную воронку, предварительно проверьте герметичность крана. Нижний слой бромэтана слейте из воронки в приемник.

Для осушки добавьте прокаленный хлорид кальция. Колбу закройте пробкой с хлоркальциевой трубкой. Сушите в течение 20 мин. Затем бромэтана отделите от хлорида кальция фильтрованием и перегоните.

Температура кипения чистого бромистого этила 38 °С. Полученный бромэтана может содержать примеси диэтилового эфира и спирта. Для освобождения от спирта и эфира бромэтана можно промыть серной кислотой. Необходимость в такой операции можно определить хроматографически.

Качественное определение бромэтана. Каплю пробы прибавьте к 2 см³ 2%-ного раствора нитрата серебра в этиловом спирте. Если не будет заметно никакой реакции по истечении 5 мин стояния при комнатной температуре, то раствор подогрейте до кипения и обратите внимание на образование и цвет осадка. Затем прибавьте 2 капли разбавленного 5%-ного раствора азотной кислоты и наблюдайте, растворился ли осадок. Галогениды серебра не растворяются в разбавленной азотной кислоте.

Примечание. Таким методом не могут быть обнаружены галогенарилы, галогенвинилы, четыреххлористый углерод и некоторые аналогичные по строению соединения.

Определение галогенпроизводных раствором йодистого натрия в ацетоне. Две капли пробы прибавьте к 2 см³ ацетонового раствора йодида натрия. Для приготовления реактива необходимо 5 г йодида натрия растворить в 100 г чистого ацетона. Пробирку встряхните и дайте раствору постоять 3 минуты при комнатной температуре. Обратите внимание на то, образовался ли осадок и принял ли раствор красно-бурую окраску вследствие выделения свободного йода.

Примечание. Галоидные винилы и арилы не могут быть обнаружены этой реакцией.

Лабораторная работа № 7 Синтез диазо- и азосоединений. Получение п-нитроанилинового красного

Цель: получить п-нитроанилиновый красный; научить студентов осуществлять реакции диазотирования

Задачи работы

1. Получить п-нитроанилиновый красный
2. Ознакомить с побочными процессами, проходящими при проведении синтеза, со способами утилизации отработанных реактивов
3. Научить осуществлять реакции диазотирования
4. Закрепить представления об особенностях строения молекул азосоединений
5. Закрепить знания основных положений "Теории цветности" органических соединений

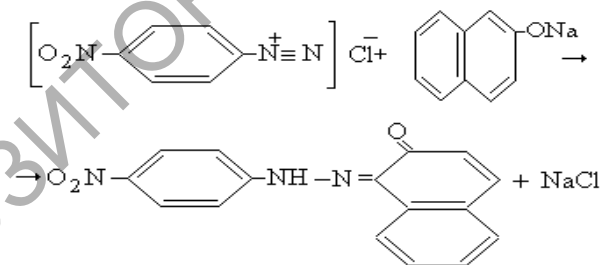
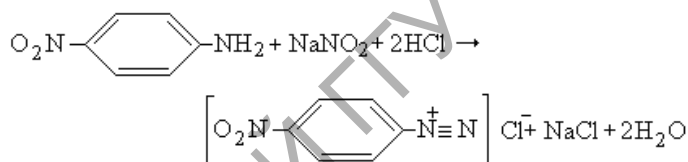
Приборы и реактивы

1. *p*-нитроанилин 1 г
2. β -нафтол 1 г
3. Нитрит натрия 0,6 г
4. Иодкрахмальная бумажка
5. Соляная кислота 6 М раствор;
6. Гидроксид натрия 8 М раствор;
7. Хлорид натрия (20%-ный раствор).
8. Дистиллированная вода
9. Стеклянные колбы
10. Стеклянные стаканы

Обоснование работы

Диазосоединения используются для получения очень большого количества органических соединений, в том числе и азокрасителей. На основе диазореакций в биохимии идентифицируют вещества. Приведем, как пример, реакцию идентификации адреналина. «В пробирку вносят 3 капли 1% раствора сульфаниловой кислоты, 3 капли 5% раствора нитрита натрия, 5 капель раствора адреналина (1:1000) и 3 капли 10% раствора карбоната натрия. Жидкость окрашивается в красный цвет».

Химизм получения *p*-нитроанилинового красного представлен реакциями:



Методика синтеза. В стакане емкостью 100 мл растворяют 1 г *p*-нитроанилина в 9 мл горячей воды, содержащей 1,6 мл 6 М раствора соляной кислоты. Раствор охлаждают и добавляют еще 1,4 мл 6 М раствора соляной кислоты и 5–10 мл воды. Стакан помещают в баню со льдом и при 0°C проводят диазотирование, добавляя по каплям при перемешивании раствор 0,6 г нитрита натрия в 4 мл воды. Если выпадет осадок, то следует добавить 6 М соляной кислоты до полного его растворения. Окончание реакции диазотирования устанавливают по иодкрахмальной бумажке. Пробу следует

производить, выждав 5 минут после прибавления порции нитрита натрия, так как к концу реакции скорость диазотирования уменьшается. Посинение индикаторной бумажки (в растворе присутствует свободная азотистая кислота) свидетельствует об окончании диазотирования. Азотистая кислота, находящаяся в растворе, окисляет анионы йода в молекулы йода. Выделяющийся йод дает с крахмалом характерную окраску. В реакционную смесь через 30 мин добавляют раствор 2 г ацетата натрия в 7 мл воды. Если необходимо, раствор фильтруют.

В стакане емкостью 100 мл готовят раствор 1 г β -нафтола в 4 мл 8 М раствора гидроксида натрия. Затем добавляют 60 мл горячей воды. Полученный раствор охлаждают и при перемешивании вносят в приготовленный ранее раствор соли фенилдиазония. Полученную смесь выдерживают 30 мин. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают 20 %-ным раствором хлорида натрия, холодной водой и сушат на воздухе. Выход составляет 2 г.

Лабораторная работа № 8 Синтез бутилацетата (уксуснобутилового эфира)

Цель: получить бутилацетат; ознакомить студентов со способом проведения реакции этерификации

Задачи работы

1. Получить бутилацетат
2. Научить выделять полученный продукт из реакционной массы
- 5 Ознакомить с побочными процессами, проходящими при проведении синтеза, со способами утилизации отработанных реактивов

Приборы и реактивы

1. Бутанол-1
2. Уксусная кислота ледяная
3. Серная кислота (плотность 1,84 г/см³)
4. Хлорид кальция безводный
5. Хлорид железа (III)
6. Карбонат натрия
7. Хлоргидрат гидроксиламина
8. Прибор для получения бутилацетата (рис.8.1)
9. Песчаная баня
10. Дистиллированная вода

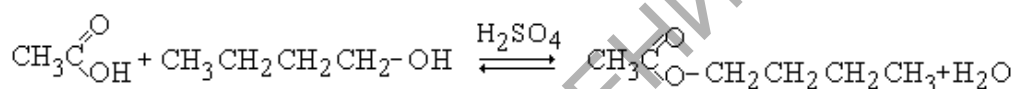
Обоснование работы

Важнейшим методом получения сложных эфиров является реакция этерификации – взаимодействие карбоновых кислот со спиртами. Реакция протекает при каталитическом воздействии серной кислоты.

Наиболее легко вступают в реакцию первичные спирты и более сильные карбоновые кислоты. Реакция этерификации обратима, поэтому для увеличения выхода продукта необходимо постоянно удалять из реакционной колбы продукты реакции – сложный эфир и воду.

В органическом синтезе на основе карбоновых кислот получают амиды, нитрилы, ангидриды, галогенангидриды, сложные эфиры и другие производные. Эти реакции протекают по механизму нуклеофильного замещения гидроксила в карбоксильной группе с переходом углерода из sp^2 -состояния в sp^3 и вновь в sp^2 -гибридизированное состояние. Величины положительного заряда на углеродном атоме карбонильной группы в молекуле производных карбоновых кислот уменьшается в ряду: галогенангидрид – ангидрид – карбоновая кислота – сложный эфир. Это определяет не только активность атома водорода в α -положении, но и способность группы к нуклеофильному замещению. На реакции оказывают влияние нуклеофильность замещающей группы и пространственные факторы, например, в реакциях переэтерификации.

Реакция получения эфира протекает по схеме:



Порядок выполнения работы

В круглодонной колбе емкостью 100 мл смешивают 10 мл ледяной уксусной кислоты, 16 мл бутанола-1 и 0,5 мл концентрированной серной кислоты. Колбу соединяют с двурогим форштоссом, снабженным капельной воронкой, ловушкой для воды и обратным водяным холодильником (рис. 8.1).

Реакционную смесь нагревают до кипения на песчаной бане. Выделяющаяся при реакции вода отгоняется с бутанолом, с которым она образует азеотропную смесь, и попадает в ловушку. В ловушке происходит расслоение азеотропной смеси на два слоя. По мере накопления жидкость из ловушки сливают; верхний слой (бутанол-1) в мерный цилиндр возвращают по каплям с помощью капельной воронки в реакционную колбу. Нагревание реакционной смеси ведут до тех пор, пока не выделится вода в количестве, вычисленном по уравнению (реакция идет примерно 1 час). После охлаждения до комнатной температуры реакционную смесь переливают в делительную воронку и промывают водой, затем 10%-ным раствором карбоната натрия (до нейтральной реакции по лакмусу) и снова водой.

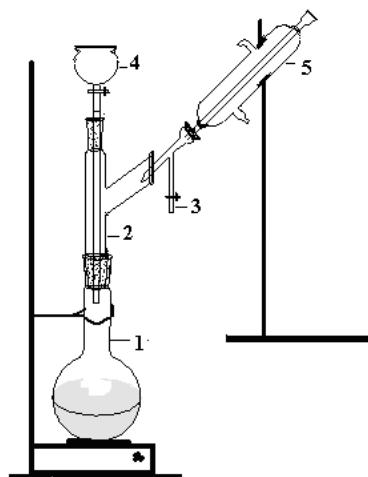


Рис. 8.1 – Прибор для получения бутилацетата
*1 – круглодонная колба; 2 – двурогий форштос; 3 – «ловушка для воды»;
4 – капельная воронка; 5 – водяной холодильник.*

Бутилацетат сливают в сухую коническую колбу (50 мл), сушат хлоридом кальция и перегоняют из колбы Вюрца, или круглодонной колбы с небольшим дефлегматором. Собирают фракцию, кипящую при 123–126°C. Выход 13,5 г. Бутилацетат (уксуснобутиловый эфир, бутиловый эфир уксусной кислоты) – бесцветная жидкость с эфирным запахом, смешивается с этиловым спиртом и диэтиловым эфиром, в 100 г воды (при 25°C) растворяется 1 г;

Качественная реакция на сложные эфиры. К 1 см³ пробы добавьте 2 см³ раствора хлоргидрата гидроксилamina и 1 см³ раствора гидроксида натрия. Смесь нагрейте до кипения и подкислите соляной кислотой до слабокислой реакции. Добавьте к смеси несколько капель раствора хлорида железа (III). При наличии сложного эфира наблюдается окрашивание раствора в темно-красный или фиолетовый цвет. *Примечание.* Аналогично реагируют галогенангидриды кислот.

2.2 Задания к лабораторным работам

2.2.1 Задания к лабораторной работе № 1 «Кислород. Горение»

Вопросы и задания

1. Дан перечень веществ и материалов: белый фосфор, нефть, древесина, бензин, диэтиловый эфир, бумага. Укажите, что, по вашему мнению, из данного перечня является наиболее пожароопасным. Выясните по справочнику температуры воспламенения названных веществ и материалов и расположите их названия в порядке уменьшения значения этого показателя.

2. Проведите простейшие опыты, доказывающие, что горение веществ – это химические явления.

3. Во всех ли реакциях горения участвует кислород? Можно ли привести примеры реакций горения без кислорода?

4. Медную пластинку взвесили, прокалили в пламени горелки, остудили и вновь взвесили. Изменилась ли масса пластинки? Дайте обоснованный ответ. Подобный же эксперимент провели с платиновой пластинкой. Каковы результаты этого опыта? Сделайте прогноз о результатах таких же опытов с применением других веществ.

5. Насыпьте на тлеющую лучинку (**осторожно!**) порошок перманганата калия (нельзя брать руками!) и проведите наблюдение. Опишите и объясните эксперимент. Учтите, что опыты с горящими веществами необходимо проводить над несгораемой поверхностью с соблюдением всех правил техники безопасности.

6. В сосуд Дьюара налили жидкий воздух. К отверстию сосуда поднесли горящую лучинку. Она тут же погасла. Через некоторое время к отверстию сосуда поднесли тлеющую лучинку. Она вспыхнула ярким пламенем. Объясните результаты данного опыта.

7. Почему массовая доля кислорода в атмосфере относительно больше, чем значение его объемной доли?

8. Почему важно соблюдать Закон об охране атмосферного воздуха? Как можно охранять воздух в вашем населенном пункте?

9. Прочтите роман А. Беляева "Продавец воздуха". Возможны ли в принципе манипуляции с воздухом, описанные писателем-фантастом?

10. Почему вещества горят в кислороде ярче, чем при горении в воздухе? Можно ли ориентировочно прогнозировать за какое время сгорит в кислороде порция серы, если в воздухе такая же навеска вещества сгорает за 5 минут?

11. Приведите примеры применения кислорода в различных областях деятельности человека.

12. Энергия связи в молекуле кислорода равна 494 кДж/моль. Энергия ионизации атомарного кислорода равна 1314 кДж/моль. Укажите количество энергии (кДж), которую необходимо затратить для превращения в ионы O^+ всех молекул кислорода массой 16 г:

13. Алюминий массой 100 г сгорает в 70 л кислорода. Какой из реагентов и в каком количестве останется после реакции?

14. 30 г сульфида цинка сгорает в 18 л кислорода в закрытом сосуде. Найдите массы веществ в реакционном сосуде после окончания реакции.

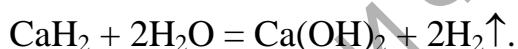
15. Сколько граммов CO останется после взаимодействия 30л CO и 8 л кислорода?

16. Сколько граммов бертолетовой соли (KClO₃) надо разложить, чтобы полученного кислорода хватило для полного сгорания 18 г глюкозы? Какой объем будут занимать газообразные продукты глюкозы при нормальных условиях?

2.2.2 Задания к лабораторной работе № 2 «Водород»

Вопросы и задания

1. Одним из методов получения водорода в полевых условиях служит реакция гидрида кальция с водой:



Как объяснить на ваш взгляд выбор этой реакции, и почему она не применяется для получения водорода в лаборатории?

2. Водород – самый легкий и относительно недорогой газ. Поэтому на заре воздухоплавания им заполняли летательные аппараты легче воздуха. Впоследствии стали использовать для этих целей более редкий и дорогой газ – гелий. Почему?

3. Водород известен с начала XVI века, его получали Т. Парацельс, Р. Бойль, Н. Лемери, М.В. Ломоносов, Дж. Пристли и другие ученые. Почему же честь открытия водорода приписывают Г. Кавендишу, который получил этот газ значительно позже (1776)?

4. Изучите способы получения водорода в промышленности и определите самый экономически выгодный вариант. Будет ли этот вариант получения водорода наиболее оптимальным в вашем регионе?

5. Действие химического огня XIX века описывается следующим текстом. *«Внутри огня гранула цинка реагирует с разбавленной соляной кислотой. Образуется водород. Если открыть кран (клапан), то газ под давлением выходит наружу и контактирует с губчатой платиной. Платина раскаляется и воспламеняет водород»*. На чем основан принцип действия подобной зажигалки? Какие реакции здесь протекают? Предложите свою конструкцию такого зажигательного прибора, учитывая, что он должен работать периодически, по мере надобности.

6. Некоторые писатели-фантасты и ученые считают водород топливом будущего, предрекая ему роль горючего для автомобилей и других механизмов. Выскажите свои суждения «за» и «против» этого предположения.

7. Установлено, что в составе атмосферы Юпитера и других планет значительную долю составляет водород. Можно ли ожидать, учитывая горючесть водорода, что при посадке на поверхность этих планет произойдет мощный взрыв?

8. Водород в химических реакциях проявляет восстановительные и окислительные свойства. Какие из приведенных выше опытов подтверждают это суждение?

9. Водород – во многом уникальный химический элемент и уникальное химическое вещество. Приведите суждения о водороде как об элементе и как о веществе с применением прилагательного «самый».

10. Почему в периодической системе химических элементов химический знак водорода помещают в первую и в седьмую группы?

11. Как доказать, что выделяющийся в реакции газ является водородом?

12. Укажите все процессы, в результате которых в качестве основного продукта образуется водород: а) электролиз раствора алюминий оксида в расплавленном криолите; б) взаимодействие раскаленного железа с парами воды; в) добавление натрия к водному раствору натрий гидроксида; г) взаимодействие цинка с соляной кислотой.

13. В растворе объемом 500 см^3 содержится серная кислота массой $0,245 \text{ г}$. Считая, что серная кислота полностью распадается на ионы, укажите pH раствора:

14. Укажите все формулы веществ, в которых водород проявляет степень окисления, равную -1 : а) CH_4 ; б) CaH_2 ; в) LiAlH_4 ; г) NaBH_4 .

15. Энергия связи в молекуле водорода равна 436 кДж/моль . Энергия ионизации атомарного водорода равна 1310 кДж/моль . Укажите количество энергии (кДж), которую необходимо затратить для превращения в ионы H^+ всех молекул водорода массой 3 г :

2.2.3 Задания к лабораторной работе № 3 «Азот. Фосфор»

Вопросы и задания

1. Найдите в справочной литературе данные по содержанию элементов VA группы в земной коре, даты их открытия и получения в чистом виде. Составьте небольшие научно-фантастические рассказы об открытии каждого из этих элементов.

2. Найдите в справочниках происхождение и значение названий элементов VA группы и сгруппируйте эти названия по определенным признакам. В литературе часто обсуждается двойственность названия химического элемента №7. В чем суть этого вопроса? Как бы вы назвали этот элемент сегодня?

3. Азот, фосфор и калий – важнейшие химические элементы, необходимые для питания растений. Недостаток этих элементов в почве приводит к гибели растений. Разработайте модель эксперимента и проведите опыты по определению оптимальной потребности растений в этих элементах.

Для этого удобно использовать отростки герани или традесканции, помещая их в дистиллированную воду. В качестве сосудов, для предотвращения вымывания элементов из материала сосуда, используйте пластмассовые бутылки из-под минеральной воды. Не забудьте также контролировать значение среды (рН) растворов.

4. В сюжетах ряда литературных произведений упоминается фосфор. Его свойство свечения в темноте часто «используется» злодеями для устрашения окружающих, например, в повести А. Конан Дойла «Собака Баскервиль». Проанализируйте текст повести и дайте заключение о соответствии или несоответствии свойств фосфора, описанных писателем, истинным свойствам этого вещества.

5. Кроме фосфора в производстве спичек применяется множество других веществ. В состав головки спички входят хлорат калия, молотое стекло, оксид железа (III), клей костный, сера, дихромат калия. В составе намазки – сульфид сурьмы (III), красный фосфор, оксид железа (III), клей, молотое стекло, мел и др. Сама спичка пропитывается раствором фосфата аммония. Вспомните свойства перечисленных веществ и сделайте предположение, какую роль играет каждое вещество в обычных спичках.

6. Мышьяк – один из самых многоликих и интересных по своей истории химических элементов. Мышьяк и его соединения – сильные яды и боевые отравляющие вещества, лекарственные средства, полупроводники, легирующие добавки в цветной металлургии и т.д. Сделайте доклад по истории открытия и современному использованию этого элемента и его соединений.

7. Алхимики изображали сурьму в виде волка с открытой пастью, пожирающего царя. Как вы объясните эту средневековую символику?

8. Висмут – последний в периодической системе химический элемент, имеющий природный нерадиоактивный изотоп – ^{209}Bi . Висмут и его соединения обладают и другими удивительными свойствами, которым соответствует эпитет – самый. Упомянем здесь лишь, что соли висмута применяют при лечении язвы желудка, при изготовлении специальных красок для дорожных знаков и даже в производстве перламутровой губной помады. На основании строения атома элемента №83 и его положения в периодической системе выскажите предположения о его физических и химических свойствах, запишите формулы соединений и уравнения реакций.

9. Узнайте, есть ли в вашем регионе промышленные или химические производства, производящие или использующие элементы VA группы и их соединения. Как называются эти предприятия, и что они производят?

10. Приведите примеры применения элементов VA группы и их соединений в быту, сельском хозяйстве, промышленности, медицине, строительстве и других областях деятельности человека. На каких свойствах основано применение?

11. При взаимодействии металла с азотной кислотой химическим количеством 0,8 моль образовался металл (II) нитрат химическим количеством 0,3 моль. Укажите формулу образовавшегося продукта

восстановления азота и количество (моль) электронов, принятых атомами элемента-окислителя:

12. Медный стержень массой 140,8 г выдержали в растворе нитрата серебра, после чего его масса составила 171,2 г. Какой объём раствора азотной кислоты с $w=32\%$ (пл.=1,2 г/мл) нужен для растворения стержня после реакции? Какая масса серебра выделится на пластинке?

13. При неполном разложении при прокаливании 37,6 г нитрата меди (II) масса твердого остатка составила 22,84 г. Определить массы веществ в твердом остатке.

14. Укажите названия всех соединений, в которых валентность и степень окисления азота совпадают (по модулю): а) аммиак; б) азот (V) оксид; в) азотистая кислота; г) аммоний хлорид.

2.2.4 Задания к лабораторной работе № 4 «Получение солей» и лабораторной работе № 5 «Получение комплексных соединений»

Вопросы и задания

1. Запишите электронную структуру атома железа, предложите возможные степени окисления и координационные числа элемента. Опишите окислительные и восстановительные свойства железа и его соединений.

2. Рассмотрите взаимодействие железа с серной и азотной кислотами различной концентрации.

3. Рассмотрите свойства солей Fe(II) и Fe(III): окислительно-восстановительные свойства, отношение к гидролизу. Как подавить гидролиз соли железа (III) при упаривании его раствора?

4. Какой из известных Вам методов химической очистки рационально использовать для отделения примесей от сульфата железа (III).

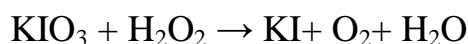
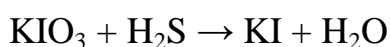
5. С какой целью при синтезе $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ берется избыток серной кислоты?

6. Обоснуйте прибавление концентрированной серной кислоты при синтезе $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ на стадии выделения вещества из раствора.

7. Почему при синтезе $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ сушка проводится при 50–60°C?

8. Какая реакция пойдет при смешивании иода с солью кобальта (III) в условиях, близких к стандартным?

9. Иодид калия часто получают, растворяя иод в щелочи и затем восстанавливая иодат восстановителем по одному из способов:



Расставьте коэффициенты в этих уравнениях. По справочным данным оцените ЭДС этих реакций. Доходят ли они до конца?

10. При синтезе KI из FeI₂ чтобы освободиться от соединений железа их переводят в гидроксид железа (III). Как это достигается? Почему такой подход дает наилучшие результаты?

11. Составьте уравнения реакций перехода: Fe(OH)₂ → Fe(OH)₃.

12. Проведите расчет загрузки веществ для синтеза KI из FeI₂. Расчет загрузки следует вести по суммарному уравнению.

13. Предложите методику перекристаллизации KI, учитывая, что K_s иодида калия в спирте равна 14 г (при 20°C), а при 70°C растворимость иодида калия KI увеличивается в 4 раза.

14. Какое количество металлического железа растворится в соляной кислоте, полученной смешением 100 мл 3,4% соляной кислоты (ρ=1,01 г/см³) и 100 мл 2 н соляной кислоты? Какой объем водорода выделится при этом (условия нормальные)?

15. Определить процентное содержание железа в чугуне, если при обработке 6 г этого образца соляной кислотой выделилось 2,24 г газа (условия нормальные). Сколько мл 18,25% соляной кислоты (ρ=1,09 г/см³) вступило в реакцию?

16. При сжигании 24,25 г сульфида двухвалентного металла было израсходовано 8,4 дм³ кислорода. Какой это был металл? Какой минимальный объем 10% раствора NaOH (ρ=1,11 г/см³) необходим для полного поглощения всего сернистого газа, образовавшегося при сжигании сульфида?

17. При действии водорода на 1,82 г смеси окислов меди и алюминия и поглощении продуктов реакции в трубке с оксидом фосфора (V) масса этой трубки увеличиться на 0,18 г. Какой объем 0,25 М раствора едкого кали необходим для растворения окиси алюминия, содержащейся в смеси? С каким количеством 65% серной кислоты вступит во взаимодействие медь, полученная в результате восстановления?

18. Почему в ряде случаев нельзя использовать воду в качестве растворителя, какие осложнения при этом могут возникнуть?

19. Почему соли железа (II) сравнительно устойчивы на воздухе в кислом растворе, но при подщелачивании такого раствора идет их быстрое окисление?

20. Почему при проведении синтеза многих веществ необходимо строго соблюдать стехиометрическое соотношение реагентов? Что может происходить в случае избытка одного из реагентов?

21. Какую роль играет гидролиз при синтезе труднорастворимых веществ (сульфидов, карбонатов и др. соединений поливалентных металлов)?

22. Какие меры необходимо предпринять для количественного выделения продукта синтеза из раствора?

23. Какие условия проведения реакции необходимо соблюдать при синтезе труднорастворимых гидроксидов металлов?

24. Что можно использовать при промывании осадков карбоната кадмия, гидроксида железа (III), гидроксида меди (II)?

25. Принципы подбора осушителей для газов. Почему нельзя использовать для осушения хлороводорода оксиды кальция, а для осушения иодоводорода – серную кислоту?

26. Почему при синтезах комплексных соединений, в которых лигандами являются молекулы аммиака, берется многократный избыток аммиака по сравнению со стехиометрическим соотношением?

2.2.5 Задания к лабораторной работе № 6 «Синтез бромэтана», лабораторной работе № 7 «Синтез диазо- и азосоединений. Получение п-нитроанилинового красного» и лабораторной работе № 8 «Синтез бутилацетата (уксуснобутилового эфира)»

Вопросы и задачи

1. Какие меры техники безопасности следует соблюдать при получении бромэтана?

2. Напишите уравнения реакции получения всеми возможными способами а) этилового спирта; б) глицерина; в) бромэтана; г) 1,2-дихлорэтана.

3. Охарактеризуйте химические свойства спиртов (на примере этилового спирта и глицерина). Приведите уравнения реакций, укажите условия:

- а) окисления;
- б) дегидратации;
- в) кислотнo-основные свойства.

4. Охарактеризуйте химические свойства галогенпроизводных углеводородов (на примере бромэтана). Приведите уравнения реакций и укажите условия:

- а) взаимодействия с металлическим натрием, магнием;
- б) реакций нуклеофильного замещения;
- в) дегидрогалогенирования.

5. Укажите области применения галогенпроизводных углеводородов и спиртов.

6. Предложите реакции, при помощи которых можно обнаружить и разделить смесь первичного и многоатомного спиртов.

7. Предложите реакции, при помощи которых можно обнаружить и разделить смесь моногалогенпроизводного углеводорода и полигалогенпроизводного углеводорода (бромэтана и 1,2-дихлорэтана).

8. Предложите схему получения этилового спирта и бромэтана из неорганических веществ.

9. Какие меры техники безопасности следует соблюдать при получении этилацетата?

10. Укажите особенности строения молекул: а) муравьиной кислоты; б) уксусной кислоты; в) этилацетата; г) хлорангидрида уксусной кислоты; д) уксусного ангидрида; е) амида уксусной кислоты.

11. Напишите уравнения реакции получения всеми возможными способами: а) уксусной кислоты; б) этилацетата.

12. Охарактеризуйте химические свойства карбоновых кислот (на примере уксусной кислоты). Приведите уравнения реакций, укажите условия:

а) образования солей, б) образования производных (ангидридов, галогенангидридов, сложных эфиров, амидов, нитрилов); в) замещения атома водорода в α -положении к функциональной группе; г) декарбоксилирования.

13. Охарактеризуйте химические свойства сложных эфиров (на примере этилацетата). Приведите уравнения реакций и укажите условия: а) гидролиза (кислотного и щелочного); б) переэтерификации.

14. Предложите реакции, при помощи которых можно обнаружить и разделить смесь карбоновой кислоты и сложного эфира.

15. Предложите схему получения уксусной кислоты и этилацетата из неорганических реактивов.

16. Напишите механизм реакции diazotирования анилина.

17. Почему реакция diazotирования проводится при низких положительных температурах и в кислой среде?

18. Как установить момент окончания реакции diazotирования?

19. Приведите примеры реакций diazosоединений с выделением азота.

20. Напишите механизм реакции азосочетания.

21. Какие вещества называются красителями? Приведите примеры.

22. Какие вещества называются индикаторами? Приведите примеры.

23. В какой среде проводят реакцию азосочетания с фенолами и аминами?

24. Перечислите основные реакции, лежащие в основе получения метилоранжа.

25. Охарактеризуйте химические свойства азосоединений.

26. Укажите возможные области применения азосоединений.

27. В результате взрыва смеси, состоящей из 100 мл органического вещества и 250 мл кислорода, объём её уменьшился до 175 мл. После пропускания полученной газовой смеси через раствор щёлочи её объём стал равен 75 мл, а после пропускания над раскалённой медью – 50 мл. Установите формулу вещества, если известно, что оно содержит только С, Н и N, а объёмы измерялись при н.у.

28. Смесь этана и диметиламина пропустили через HCl, в результате объём смеси сократился втрое. Найдите массовую долю этана в исходной смеси.

29. При пропускании смеси триметиламина и пропана через склянку с HCl масса склянки возросла на 5,54 г. Массовая доля азота в исходной смеси 10 %. Найдите объём не поглотившегося газа.

30. При сгорании смеси паров метиламина и этанола получено 18 г воды и 2,24 л (н.у.) газа, нерастворимого в растворе КОН. Найдите массовую долю метиламина в исходной смеси.

31. Эфир образован ПМК и алканолом, причем число атомов С в спирте в 2 раза больше числа атомов в кислоте. При образовании эфира выделилось 9 г воды, а при его сжигании получено 33,6 л CO_2 (н.у.). Назовите эфир.

32. Этилацетат массой 8,80 г кипятили с водным раствором, содержащим 6,00 г гидроксида калия, а затем смесь выпарили. Чему равна масса сухого остатка?

33. Смесь пропанола-1 и ПМК с количественным (моль) отношением соответственно 2:1 обработали избытком цинка. Выделившийся при этом газ полностью реагирует с 3,56 л дивинила с образованием одного из изомерных бутенов. Что это за кислота?

3 Контроль знаний

3.1 Перечень вопросов к зачету

1. Компоненты и функции химического эксперимента.
2. Типы школьного химического эксперимента.
3. Планирование химического эксперимента.
4. Условия овладения экспериментальными умениями и навыками.
5. Основные требования к школьному кабинету химии.
6. Система средств обучения химического кабинета.
7. Охрана труда при работах в кабинете химии.
8. Деление учебных опытов в зависимости от субъекта их проведения.
9. Цели и задачи экспериментов разных типов, их отличительные признаки, особенности исполнения.
10. Особенности макро- и микроэксперимента.
11. Оборудование для демонстрационного эксперимента и лабораторных опытов.
12. Практические работы как средство осуществления развивающего обучения химии в школе, развития мышления учащихся.
13. Классификация экспериментальных задач, используемых на практических работах.
14. Практические занятия исследовательского характера.
15. Унификация химического эксперимента.
16. Использование практических работ для учета и контроля знаний, умений и навыков, приобретенных учащимися.
17. Цели и задачи экспериментальной учебно-исследовательской работы учащихся средних школ по химии.
18. Выбор методов и методик проведения учебно-исследовательской работы.
19. Химический исследовательский эксперимент, выполняемый учащимися при подготовке к научной конференции, к олимпиаде и т.д.
20. Значимость применения химического эксперимента при использовании учителем метода проблемного изложения материала.
21. Взаимосвязь между классическими представлениями химии и экологии.
22. «Экологизация» современных представлений о химических технологиях.

23. Химический эксперимент экологической направленности. Подбор химических экспериментов по направлению «Зеленая химия» с использованием их в образовательном процессе.

24. Практические занятия исследовательского характера по направлению «Зеленая химия».

25. Особенности проведения химических экспериментов при изучении различных разделов химии.

26. Формирование профессиональных компетенций студентов при выполнении химического эксперимента.

27. Основные термодинамические функции и направление реакций.

28. Учет кинетических и термодинамических факторов в синтезе химических соединений.

29. Цели, задачи, тенденции и принципы лабораторного и промышленного синтеза.

30. Факторы, определяющие технологичность и безопасность процесса синтеза; экономические факторы.

31. Основные подходы к планированию синтеза. Схемы планирования синтеза.

32. Синтонный синтез.

33. Сущность явления катализа и основные понятия каталитической химии: промоторы, каталитические яды, ингибиторы, ферменты.

34. Основные типы катализаторов и механизмы каталитических реакций: теория активных центров и активных комплексов.

35. Общие принципы и актуальные задачи органического синтеза. Стратегия синтеза.

36. Расчет материального баланса синтеза.

37. Новейшие технологии получения веществ, использование инноваций и нанотехнологий в неорганическом синтезе.

38. Промышленное оборудование неорганического синтеза.

39. Термический и каталитический крекинг, пиролиз нефтяного сырья.

40. Процессы и продукты переработки нефти.

41. Выделение углеводородов из нефтяных дистиллятов.

42. Разделение жидких углеводородных смесей экстрактивной и азеотропной перегонкой.

43. Методы разделения углеводородных смесей.

44. Оборудование для нефтехимического синтеза.

45. Теоретические основы магнийорганического синтеза.

46. Синтез алифатических и ароматических углеводородов на основе соединений Гриньяра.

47. Синтез, кислород- и азотсодержащих соединений на основе соединений Гриньяра.

3.2 Образец тестовых заданий по дисциплине

1. Как надлежит переносить кислоты?
 - а) в бутылках, помещенных в железные ведра
 - б) в бутылках, помещенных в корзины
 - в) в бутылках, помещенных в тележку
 - г) в руках, в бутылках, обернутых, материалом
 - д) в канистрах

2. От чего необходимо защищать емкости с химическими веществами?
 - а) от попадания влаги
 - б) от действия солнечных лучей и отопительных приборов
 - в) от действия отрицательных температур
 - г) от лаборантов
 - д) от всего перечисленного

3. Какие вещества следует хранить в посуде под слоем керосина, вдали от воды?
 - а) металлический натрий (калий)
 - б) магний
 - в) кремний
 - г) железо
 - д) никель

4. Чтобы получить водород, аппарат Киппа заряжают серной кислотой, разведенной водой в соотношении
 - а) 1 : 1
 - б) 3 : 2
 - в) 1 : 2
 - г) 1 : 5
 - д) 2 : 7

5. При перегонке жидких веществ в перегонную колбу опускают стеклянные капилляры, или «кипелки», для того, чтобы
 - а) не лопнула колба
 - б) происходило равномерное кипение
 - в) перегоняемая жидкость быстрее закипела
 - г) процесс перегонки осуществлялся быстрее
 - 5) жидкость в колбе не кипела

6. На физической стадии растворения жидкости или твердого вещества энергия:
 - а) всегда выделяется
 - б) всегда затрачивается

- в) не расходуется
- г) может затрачиваться или выделяться
- д) энергетических эффектов не наблюдается

7. Система «вода – этиловый спирт» при комнатной температуре:

- а) пример неограниченной растворимости жидкостей друг в друге
- б) пример ограниченной растворимости жидкостей друг в друге
- в) пример практически нерастворимых друг в друге жидкостей
- г) пример несмешивающихся жидкостей
- д) все ответы неверны

8. Криоскопический метод используется в химическом анализе для определения:

- а) молекулярной массы вещества;
- б) изотонического коэффициента Вант-Гоффа;
- в) моляльной концентрации всех веществ в растворе;
- г) осмотического давления раствора.
- д) все ответы верны

9. При увеличении давления в 2 раза скорость химической реакции

$2A(g) + B(g) = C$ возрастет в:

- а) 2 раза
- б) 4 раза
- в) 6 раз
- г) 8 раз
- д) не изменяется

10. Температурный коэффициент скорости химической реакции равен 2. При повышении температуры на 30°C скорость реакции увеличится в:

- а) 2 раза
- б) 6 раз
- в) 8 раз
- г) 12 раз
- д) 4 раза

11. Скорость реакции в случае гетерогенного катализа:

- а) зависит от площади катализатора
- б) зависит от концентрации катализатора
- в) зависит от числа активных центров на поверхности катализатора
- г) зависит от цвета катализатора
- д)

12. Каталитической не может быть реакция:

- а) разложения
- б) соединения
- в) ионного обмена, протекающая в водном растворе между сильными электролитами
- г) окислительно–восстановительная

13. В закрытом сосуде при постоянном давлении и температуре T_1 находится смесь сернистого газа, кислорода и оксида серы (VI) (система находится в равновесии). Температуру смеси быстро повысили до T_2 и поддерживают постоянно. Учитывая, что реакция сернистого газа с кислородом с образованием оксида серы (VI) является экзотермической, укажите, что будет наблюдаться в системе (все вещества находятся в газообразном состоянии):

- 1) количество оксида серы (VI) начнет увеличиваться
- 2) общее число молекул начнет увеличиваться
- 3) количество сернистого газа начнет увеличиваться
- 4) количество кислорода начнет уменьшаться

- а) 2, 3
- б) 1, 2, 3
- в) 4
- г) 1, 4
- д) 3, 4

14. При взаимодействии раствора медь (II) сульфата в растворе вещества А в качестве одного из продуктов образуется простое вещество В. Укажите формулу вещества А, если известно, что в его состав входит элемент, которым образовано простое вещество В:

- а) KI
- б) KOH
- в) NH₃
- г) Zn
- д) KCl

15. Простое вещество А в обычных условиях имеет твердое агрегатное состояние и черный цвет. Его атомы входят в состав всех органических соединений. При сжигании А в избытке кислорода получили газообразное (н. у.) вещество Б. Избыток Б пропустили через известковую воду. Выпавший первоначальный осадок В растворился, и образовался раствор вещества Г. Которое обуславливает временную жесткость воды. При нагревании Г образуется несколько продуктов, среди которых газ Б и жидкость Д. Найдите сумму молярных масс (г/моль) веществ Г и Д.

- а) 180

- б) 118
- в) 109
- г) 121
- д) 62

16. При действии воды на твердое вещество А образуется углеводород Б (легче воздуха) при присоединении к Б водорода образуется углеводород В. При взаимодействии В с водой в присутствии серной кислоты образуется вещество Г. При окислении Г избытком дихромата калия в присутствии серной кислоты образуется органическое вещество Д, водный раствор которого окрашивает метилоранж в красный цвет. Найдите сумму молярных масс (г/моль) органических веществ Б Г и Д.

- а) 132
- б) 134
- в) 118
- г) 130
- д) 78

17. Какой реактив используется в магний-органическом синтезе?

- а) реактив Гриньяра
- б) реактив Грисса-Илошвая
- в) реактив Чугаева
- г) реактив Феллинга
- д) реактив Несслера

18. В четырех пронумерованных пробирках находятся органические вещества. О них известно следующее:

- при нагревании вещества в пробирке № 1 с аммиачным раствором оксида серебра (I) на стенках пробирки образуется слой металлического серебра;
- при добавлении в пробирку № 2 спиртового раствора иода появляется синее окрашивание;
- содержимое пробирки № 4 реагирует с NaHCO_3 с выделением газа.

Установите соответствие между названием органического вещества и номером пробирки, в которой находится указанное вещество.

Ответ запишите в виде сочетаний букв и цифр, соблюдая алфавитную последовательность букв левого столбца, *например: А1Б4В2Г3*.

Название вещества	№ пробирки
А) глюкоза	1
Б) сахароза	2
В) уксусная кислота	3
Г) крахмал	4

- а) А1Б3В4Г2
- б) А1Б2В3Г4
- в) А1Б4В3Г1
- г) А3Б2В1Г3
- д) А2Б3В4Г1

19. При упаривании раствора исходной массы 240 г. Массовая доля соли в нем увеличилась в 1,2 раз. К полученному раствору добавили эту же соль массой 20 г., которая полностью растворилась, а массовая доля соли в растворе стала равной 20% вычислите массовую долю (%) соли в исходном растворе.

- а) 20
- б) 10
- в) 15
- г) 25

20. Газы каких процессов переработки нефти содержат наибольшее количество этилена?

- а) пиролиза
- б) термического крекинга
- в) каталитического крекинга
- г) вторичной перегонки бензина
- д) простой перегонки

21. Как называется остаток вакуумной перегонки нефти?

- а) гудрон
- б) карбен
- в) битум
- г) мазут
- д) этиленоксид

22. Производство пластмасс осуществляется на?

- а) металлургических предприятиях
- б) нефтехимических
- в) газохимических
- г) фармацевтических
- д) стекольных заводах

23. Кто сформулировал 12 принципов Зеленой химии?

- а) Р. Бойль и Э. Мариотт
- б) О.С. Бендер и И.М. Воробьянинов
- в) Б. Клапейрон и Д. И. Менделеев

г) Пол Анастас и Джон Уорнер

г) А.М. Бутлеров

24. На какой стадии производства химических продуктов лучше всего, в соответствии с 12 принципами зеленой химии, предотвращать химические опасности, связанные с таким производством?

а) на стадии разработки схемы получения продуктов

б) в процессе применения продукта

в) после использования продукта

г) если Вы используете зеленую химию, никаких химических опасностей не ожидается

д) все ответы верны

25. В основе ретросинтетического анализа лежит:

а) пошаговое упрощение структуры исходной молекулы вплоть до простых и доступных исходных соединений

б) основан на кислотно-основном титровании

в) резкого разложения вещества

г) использовании методов синтеза конца 19 века

д) использовании методов синтеза конца 19 века в сочетании с новыми технологиями

3.3 Критерии оценок по дисциплине

10 баллов - десять:

- систематизированные, глубокие и полные знания по всем разделам учебной программы, а также по основным вопросам, выходящим за ее пределы;

- точное использование научной терминологии (в том числе на иностранном языке), стилистически грамотное, логически правильное изложение ответа на вопросы;

- безупречное владение инструментарием учебной дисциплины, умение его эффективно использовать в постановке и решении научных и профессиональных задач;

- выраженная способность самостоятельно и творчески решать сложные проблемы в нестандартной ситуации;

- полное и глубокое усвоение основной и дополнительной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;

- умение ориентироваться в теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им критическую оценку, использовать научные достижения других дисциплин;

- творческая самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, активное участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

9 баллов - девять:

- систематизированные, глубокие и полные знания по всем разделам учебной программы;

- точное использование научной терминологии (в том числе на иностранном языке), стилистически грамотное, логически правильное изложение ответа на вопросы;

- владение инструментарием учебной дисциплины, умение его эффективно использовать в постановке и решении научных и профессиональных задач;

- способность самостоятельно и творчески решать сложные проблемы в нестандартной ситуации в рамках учебной программы;

- полное усвоение основной и дополнительной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;

- умение ориентироваться в основных теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им критическую оценку;

- самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, творческое участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

8 баллов - восемь:

- систематизированные, глубокие и полные знания по всем поставленным вопросам в объеме учебной программы;

- использование научной терминологии, стилистически грамотное, логически правильное изложение ответа на вопросы, умение делать обоснованные выводы;

- владение инструментарием учебной дисциплины (методами комплексного анализа, техникой информационных технологий), умение его использовать в постановке и решении научных и профессиональных задач;

- способность самостоятельно решать сложные проблемы в рамках учебной программы;

- усвоение основной и дополнительной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;

- умение ориентироваться в основных теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им критическую оценку с позиций государственной идеологии (по дисциплинам социально-гуманитарного цикла);

- активная самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, систематическое участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

7 баллов - семь:

- систематизированные, глубокие и полные знания по всем разделам учебной программы;

- использование научной терминологии (в том числе на иностранном языке), лингвистически и логически правильное изложение ответа на вопросы, умение делать обоснованные выводы;

- владение инструментарием учебной дисциплины, умение его использовать в постановке и решении научных и профессиональных задач;

- усвоение основной и дополнительной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;

- умение ориентироваться в основных теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им критическую оценку;

- самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

6 баллов - шесть:

- достаточно полные и систематизированные знания в объеме учебной программы;

- использование необходимой научной терминологии, стилистически грамотное, логически правильное изложение ответа на вопросы, умение делать обоснованные выводы;

- владение инструментарием учебной дисциплины, умение его использовать в решении учебных и профессиональных задач;

- способность самостоятельно применять типовые решения в рамках учебной программы;

- усвоение основной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;

- умение ориентироваться в базовых теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им сравнительную оценку;

- активная самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, периодическое участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

5 баллов - пять:

- достаточные знания в объеме учебной программы;

- использование научной терминологии, стилистически грамотное, логически правильное изложение ответа на вопросы, умение делать выводы;

- владение инструментарием учебной дисциплины, умение его использовать в решении учебных и профессиональных задач;

- способность самостоятельно применять типовые решения в рамках учебной программы;

- усвоение основной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;

- умение ориентироваться в базовых теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им сравнительную оценку;

- самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

4 балла - четыре, ЗАЧТЕНО:

- достаточный объем знаний в рамках образовательного стандарта;

- усвоение основной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;

- использование научной терминологии, стилистическое и логическое изложение ответа на вопросы, умение делать выводы без существенных ошибок;

- владение инструментарием учебной дисциплины, умение его использовать в решении стандартных (типовых) задач;

- умение под руководством преподавателя решать стандартные задачи в рамках учебной программы;

- умение ориентироваться в основных теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им оценку;

- работа под руководством преподавателя на практических, лабораторных занятиях, допустимый уровень культуры исполнения заданий.

3 балла - три, НЕЗАЧТЕНО:

- недостаточно полный объем знаний в рамках образовательного стандарта;

- знание части основной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;

- использование научной терминологии, изложение ответа на вопросы с существенными лингвистическими и логическими ошибками;

- слабое владение инструментарием учебной дисциплины, некомпетентность в решении стандартных (типовых) задач;

- неумение ориентироваться в основных теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине;

- пассивность на практических и лабораторных занятиях, низкий уровень культуры исполнения заданий.

2 балла - два, НЕЗАЧТЕНО:

- фрагментарные знания в рамках образовательного стандарта;

- знание отдельных литературных источников, рекомендованных учебной программой дисциплины;

- неумение использовать научную терминологию, наличие в ответе грубых стилистических и логических ошибок;

- слабое владение инструментарием учебной дисциплины, некомпетентность в решении стандартных (типовых) задач;

- пассивность на практических и лабораторных занятиях, низкий уровень культуры исполнения заданий.

1 балл - один, НЕЗАЧТЕНО:

- отсутствие знаний и компетенций в рамках образовательного стандарта или отказ от ответа.

4 Вспомогательный раздел
4.1 Учебная программа дисциплины

Учреждение образования
«Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины»

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе
УО «ГГУ им. Ф. Скорины»

_____ И.В. Семченко
(подпись)

(дата утверждения)

Регистрационный № УД-_____/уч.

**УЧЕБНЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЭКСПЕРИМЕНТ С ОСНОВАМИ
СИНТЕЗА**

**Учебная программа учреждения высшего образования по учебной
дисциплине для специальности**

**1-31 01 01-02 Биология (научно-педагогическая деятельность
специализации 1-31 01 01-02 05 Биохимия**

Учебная программа составлена на основе образовательного стандарта ОСВО 1-31 01 01-2013 и учебного плана УО «ГГУ им. Ф. Скорины» специальности 1-31 01 01-02 Биология (научно-педагогическая деятельность), регистрационный номер G 31– 02–13 от 29.08.2013

СОСТАВИТЕЛИ:

Макаренко Т.В. - доцент кафедры химии УО «ГГУ им. Ф. Скорины»; к.б.н., доцент

Рецензенты:

А.С. Неверов — заведующий кафедрой химии УО «Белорусский государственный университет транспорта», доктор химических наук, профессор;

Н.И. Дроздова — доцент кафедры химии УО «ГГУ им. Ф. Скорины», кандидат химических наук, доцент

Рекомендована к утверждению:

Кафедрой химии

(протокол № ___ от _____ 20__ г.),

Научно-методическим советом УО «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины»

(протокол № ___ от _____ 20__).

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Дисциплина «Учебный химический эксперимент с основами синтеза» является важным составляющим компонентом научно-методического обеспечения учебного процесса в высших учебных заведениях по специальности 1-31 01 01 Биология (научно-педагогическая деятельность) для специализации 1-31 01 01–02 05 «Биохимия» и является логическим продолжением совершенствования знаний по основным химическим дисциплинам (неорганическая химия, аналитическая химия, органическая химия, физическая и коллоидная химия, биохимия). Объективной необходимостью является подготовка студентов к научно-исследовательской работе в контексте курсовых и дипломных проектов, а также к руководству учебно-исследовательской работой учащихся в средней школе. Изучение науки химии невозможно без проведения соответствующих натуральных учебных опытов, призванных демонстрировать изучаемые химические явления, подтверждать те или иные теории и законы химии, показывать их использование на практике, формировать интерес студентов к предмету, развивать их наблюдательность, внимание, память, мышление, способности и другие качества личности. Особенности и многообразие химических явлений, а, следовательно, и учебного химического эксперимента позволяют использовать его буквально во всех формах и на всех этапах учебно-воспитательного процесса.

Дисциплина специализации имеет как научную, так и прикладную направленность. В разделах, посвященных химическому синтезу, суммированы общие подходы к синтезу химических веществ, основанные на современных представлениях о термодинамике и кинетике протекания химических реакций и процессов образования веществ, об особенностях протекания реакций и путях управления составом, структурой и свойствами продуктов. В лабораторно-промышленном синтезе важны задачи получения и производства известных веществ с известными полезными свойствами, а также проверка результатов физико-химических и технологических исследований и оптимизация метода синтеза. Программа охватывает различные схемы синтеза органических и неорганических веществ, содержит сведения, позволяющие оценить факторы для выбора предпочтительной схемы синтеза химических веществ. Успех создания и промышленного освоения новой технологии синтеза веществ будет, в первую очередь, зависеть от научной обоснованности выбранного направления исследования и правильности выбора химической схемы синтеза.

Полученные при изучении дисциплины специализации знания позволяют сформировать современные представления о строении, свойствах и путях получения важнейших соединений. Объективная необходимость изучения дисциплины специализации заключается в том, что планирование химического эксперимента и синтеза является сложной задачей, решение которой требует от химика определенных знаний и навыков.

Программа дисциплины специализации составлена с учётом современных требований, предъявляемых к подготовке высококвалифицированных специалистов -биологов и способствует созданию углубленной базы знаний по специализации «Биохимия».

Целью настоящей дисциплины является овладение методологией организации и выполнения различных типов учебного химического эксперимента; формирование практических умений и навыков применения знаний, полученных при изучении общей, неорганической и органической химии, а также других дисциплин специализации; овладение методологией организации и выполнения различных типов синтеза химических веществ; расширение и углубление знаний студентов об особенностях строения и реакционной способности важнейших органических и неорганических соединений, методах их синтеза, выделения и очистки химических веществ; формирование практических умений и навыков применения знаний, полученных при изучении общей, неорганической и органической химии, а также других дисциплин специализации.

Задачами дисциплины специализации является:

- формирование представлений о функциях, компонентах и типах химического эксперимента;
- овладение теоретическими основами постановки целей и задач эксперимента;
- формирование представлений об экспериментальной учебно-исследовательской работе учащихся школ;
- овладение критериями подбора опытов для макро- и микроэксперимента;
- овладение методикой решения экспериментальных задач проблемного характера;
- обучение студентов целенаправленному выбору методик и конкретных условий синтеза неорганических и органических веществ;
- овладение теоретическими основами постановки целей и задач химического эксперимента и синтеза;
- осуществление процесса обучения химическому синтезу в соответствии с требованиями современного производства и учебно-исследовательской работы учащихся школ;
- формирование умений и навыков по качественному выполнению химического синтеза;
- формирование представлений о теоретических основах и технике экспериментального химического синтеза, о методах синтеза неорганических и органических соединений;
- овладение методикой решения экспериментальных задач проблемного характера;
- проведение синтеза химических веществ;
- формирование умений характеризовать аналитические свойства и качества полученных веществ;

- выработка умений проведения количественных расчетов, условий протекания и результативности синтеза;
- составления алгоритма синтеза химических веществ.

В результате изучения дисциплины специализации студент должен

знать:

- принципы организации учебного химического эксперимента, требования охраны труда и приемы оказания первой помощи при несчастных случаях;
- особенности и структуру школьного химического кабинета и школьной ученической химической лаборатории;
- деление учебного химического эксперимента по типам и отличительные признаки каждого типа эксперимента;
- реакционную способность веществ;
- принципы организации синтеза химических веществ;
- особенности и структуру промышленных установок для получения химических веществ;
- реакционную способность веществ;
- методы химической идентификации веществ;
- возможности применения фундаментальных законов химии для объяснения свойств и поведения сложных многоатомных систем;
- основные характеристики изучаемых объектов.

уметь:

- использовать химический эксперимент для контроля знаний;
- использовать современные технологии в профессиональной деятельности;
- работать с современной научной и справочной литературой;
- использовать компьютерные технологии при проведении экспериментов;
- унифицировать химический эксперимент;
- применять полученные знания для решения конкретных научно-практических задач;
- выбирать методы и методики проведения учебно-исследовательской работы учащихся;
- самостоятельно готовить и проводить химические эксперименты разных типов;
- обращаться с простейшим лабораторным оборудованием;
- модифицировать оборудования для проведения экспериментов разных типов.

владеть:

- навыками работы на приборах для проведения исследований;
- навыками качественного проведения химического эксперимента.

Материал дисциплины специализации «Учебный химический эксперимент с основами синтеза» основан на знаниях, полученных студентами при изучении таких дисциплин, как «Аналитическая и неорганическая химия», «Биохимия», «Органическая химия», «Физическая и коллоидная химия», «Техника лабораторных работ».

Дисциплина специализации «Учебный химический эксперимент с основами синтеза» изучается студентами 4 курса биологического факультета (7 семестр) и 4 курса заочного факультетов (8 семестр) специальности 1 – 31 01 01 02 «Биология (научно-педагогическая деятельность)», специализации 1 – 31 01 01 -02 05 «Биохимия».

Общее количество часов для студентов дневной формы обучения 70 (1,5 зачетные единицы); аудиторное количество часов — 34, из них: лекции — 16, лабораторные занятия — 12, управляемая самостоятельная работа (УСР) — 6. Форма отчётности — зачет.

Общее количество часов для студентов заочной формы обучения 70 (1,5 зачетные единицы); аудиторное количество часов — 8, из них: лекции — 4, лабораторные занятия — 4, управляемая самостоятельная работа (УСР) — нет. Форма отчётности — зачет.

СОДЕРЖАНИЕ УЧЕБНОГО МАТЕРИАЛА

Раздел 1 Учебный химический эксперимент как специфический метод обучения.

Тема 1 Учебный химический эксперимент: компоненты, функции, типы и задачи. Организация школьного химического кабинета.

Формулировки понятия «химический эксперимент». Цели, задачи и компоненты химического эксперимента. Функции и типы химического эксперимента. Умения и навыки, необходимые при проведении химического эксперимента. Особенности и структура школьного химического кабинета. Организация школьной ученической химической лаборатории. Классификация химических реактивов. Общие правила хранения и обращения с химреактивами. Первая медицинская помощь при термических и химических ожогах, порезах, отравлениях через дыхательные пути, пищевод. Классификация лабораторной посуды по назначению и материалу. Охрана труда при проведении химического эксперимента.

Тема 2 Методика и техника проведения химического эксперимента в школе.

Деление учебных опытов в зависимости от субъекта их проведения: лабораторные опыты, демонстрационный, домашний, полевой, виртуальный эксперимент. Цели и задачи экспериментов разных типов, их отличительные признаки, особенности исполнения. Особенности макро- и микроэксперимента. Критерии подбора опытов для макро- и микроэксперимента. Выбор методик с использованием малых количеств реактивов, оборудование для демонстрационного эксперимента и лабораторных опытов. Унификация химического эксперимента.

Тема 3 Химический эксперимент в учебно-исследовательской работе учащихся средних школ.

Цели и задачи экспериментальной учебно-исследовательской работы учащихся средних школ по химии. Выбор методов и методик проведения учебно-исследовательской работы. Формирование навыков самостоятельной работы учащихся при выполнении учебно-исследовательской работы учащихся.

Практические работы как средство осуществления развивающего обучения химии в школе. Использование практических работ для учета и контроля знаний, умений и навыков, приобретенных учащимися ранее.

Методологические основы химических экспериментов в работе школьного химического кружка. Занимательные опыты по различным

разделам химии. Методологические основы составления программ тематических вечеров и планов работы химического кружка.

Тема 4 Экологическое воспитание на уроках химии при проведении химических экспериментов направления «Зеленая химия»

Взаимосвязь между классическими представлениями химии и экологии. «Экологизация» современных представлений о химических технологиях. Химический эксперимент экологической направленности. Подбор химических экспериментов по направлению «Зеленая химия» с использованием их в образовательном процессе. Практические занятия исследовательского характера по направлению «Зеленая химия».

Раздел 2 Теоретические основы химического синтеза

Тема 1 Основы планирования химического синтеза

Цели и задачи лабораторного и промышленного синтеза. Тенденции и принципы современного синтеза. Факторы, определяющие технологичность и безопасность процесса синтеза; экономические факторы. Основные подходы к планированию синтеза органических и неорганических веществ. Характеристика и области использования синтонного и ретроспективного синтеза.

Тема 2 Физико-химические основы синтеза органических и неорганических соединений

Оценка возможности протекания химической реакции в заданном направлении. Основные термодинамические функции и направление реакций. Влияние температуры, концентрации реагентов, парциального давления на направление реакций. Расчет констант равновесия по термодинамическим данным. Определение направления окислительно-восстановительных реакций на основе электродных потенциалов. Учет кинетических и термодинамических факторов в синтезе химических соединений.

Раздел 3 Основы неорганического синтеза

Тема 1 Лабораторные способы синтеза сложных неорганических веществ.

Получение оксидов, гидроксидов, солей, координационных соединений. Синтез с использованием газов: лабораторные приборы, методы синтеза и очистка. Синтез в водных и органических растворах. Восстановление кислородосодержащих соединений при высоких

температурах. Метод термического разложения, метод восстановления. Электролиз водных растворов и расплавов. Очистка продуктов реакции. Лабораторные приборы и оборудование для получения веществ.

Тема 2 Основы промышленного синтеза неорганических соединений

Классификация способов и методов получения неорганических соединений. Научные основы синтеза. Отличительные характеристики синтеза веществ на малых предприятиях. Новейшие технологии получения веществ, использование инноваций и нанотехнологий в неорганическом синтезе. Промышленное оборудование неорганического синтеза. Разработки белорусских ученых в области неорганического синтеза.

Тема 2 Катализ в химическом синтезе

Сущность явления катализа и основные понятия каталитической химии: промоторы, каталитические яды, ингибиторы, ферменты. Гомогенный и гетерогенный катализ. Основные типы катализаторов. Механизмы каталитических реакций: теория активных центров и активных комплексов. Электрокатализ и фотокатализ.

Раздел 4 Основы органического синтеза

Тема 1 Общие принципы и актуальные проблемы органического синтеза

Общие принципы и актуальные задачи органического синтеза. Стратегия синтеза. Ретросинтетический анализ. Многостадийный синтез. Лабораторное оборудование для органического синтеза. Природные запасы сырья. Расчет материального баланса синтеза.

Тема 2 Нефтехимический синтез

Химический состав нефти. Термический и каталитический крекинг, пиролиз нефтяного сырья. Процессы и продукты переработки нефти. Выделение углеводородов из нефтяных дистиллятов. Разделение жидких углеводородных смесей экстрактивной и азеотропной перегонкой. Методы разделения углеводородных смесей. Оборудование для нефтехимического синтеза.

Тема 3 Магнийорганический синтез

Теоретические основы магнийорганического синтеза. Синтез алифатических и ароматических углеводородов, кислород- и

азотсодержащих соединений на основе соединений Гриньяра. Оборудование для синтеза.

Рекомендуемая литература

Основная

1. Минченков, Е.Е. Общая методика преподавания химии / Е.Е. Минченков. – М. Лаборатория знаний, 2020. – 597 с.
2. Методика преподавания химии. Урок химии. [Электронный ресурс]: Учебное пособие / Дальневосточный федеральный университет, Школа педагогики [авт.-сост. М.А. Шишлова]. – Электрон. дан. – Владивосток: Дальневосточный федеральный университет, 2018 г. – Режим доступа: <http://uss.dvfu.ru/>.
3. Полупаненко Е. Г. Методика преподавания химии / Е. Г. Полупаненко; ГОУ ВПО ЛНР «Луганский нац. ун-т имени Т. Шевченко». – Луганск: Книта, 2017. – 76 с.
4. Смит, В.А. Основы современного органического синтеза / В.А. Смит, А.Д. Дильман. – М. Лаборатория знаний, 2020. – 753 с.
5. Киселева, Е.В. Экспериментальная химия в системе проблемно-развивающего обучения / Е.В. Киселева. – М.: Учитель, 2020. – 107 с.
6. Штремплер, Г.И. Методика учебного химического эксперимента в школе: Учебное пособие / Г.И. Штремплер. – Саратов: Саратов. госун-т им. Н. Г. Чернышевского, 2007. – 285 с.
7. Штремплер, Г.И. Теория и методика обучения химии. Курс лекций. / Г.И. Штремплер. – Саратов: Саратов. госун-т им. Н. Г. Чернышевского, 2007. – 442 с.
8. Захаров, Л.Н. Техника безопасности в химических лабораториях / Л.Н. Захаров. – Л.: «Химия», 1991. – 336 с.
9. Степин, Б.Д. Техника лабораторного эксперимента в химии: Учебное пособие для ВУЗов / Б.Д. Степин. – М.: «Химия», 1999. – 600 с.
10. Алимарин, И.П. Демонстрационный эксперимент по общему курсу аналитической химии / И.П. Алимарин, В.И. Фадеева, Е.Н. Дорохова – М.: «Химия», 1974 – 288 с.
11. Степин, Б.Д. Занимательные задания и эффектные опыты по химии / Б.Д. Степин, Л.Ю. Аликберова – М.: «Дрофа», 2002. – 432 с.
12. Платонов, Ф.П. Лекционные опыты и демонстрации по общей и неорганической химии / Ф.П. Платонов. – М.: «Высшая школа», 1976. – 327 с.
13. Пейн, Ч. Как выбирать путь синтеза органического соединения / Ч. Пейн, Л. Пейн – М.: Мир, 1973. – 240с.
14. Титце, Л., Препаративная органическая химия / Л. Титце, Т. Айхер – М.: Мир, 1999. – С.-704.

15. Препаративная химия : учебно-методич. комплекс / авт.-сост. Н.А. Степанова. – Витебск : УО «ВГУ им. П.М. Машерова», 2009.– 193 с.
16. Репинская, И.Б. Ретросинтетический подход к планированию синтеза органических соединений / И.Б. Репинская. – Новосибирск : Изд. НГУ. – 1989. –91 с.
17. Практикум по неорганической химии. Синтезы повышенной сложности: учеб. пособие для студ. высших учеб. заведений /В.А. Алёшин [и др]; под ред. Ю.Д. Третьякова – М.: Издательский центр «Академия», 2004. – 384 с.
18. Ключников, Н.Г. Неорганический синтез: учебн. пособие для студентов пед. институтов по хим. и биол. спец. / Н.Г. Ключников. – М.: Просвещение, 1983. – 391 с.
19. Степин, Б.Д. Техника лабораторного эксперимента в химии: Учебное пособие для ВУЗов / Б.Д. Степин. – М.: «Химия», 1999. – 600 с.

Дополнительная

1. Стась, Н.Ф. Лабораторный практикум по общей и неорганической химии: Учебное пособие / Н.Ф. Стась, А.А. Плакидкин, Е.М. Князева. – Томск: Изд-во ТПУ, 2007. – 207 с.
2. Володина, Г.Б. Лабораторный практикум по органической химии / Г.Б. Володина, И.В. Якунина. – Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2004. – 80 с.
3. Воскресенский, П.И. Техника лабораторных работ / П.И. Воскресенский. – М.: «Химия», 1970.- 365 с.
4. Полосин, В.С. Практикум по методике преподавания химии / В. С. Полосин, В. Г. Прокопенко. – М.: Просвещение, 1989 – 213 с.
5. Стась, Н.Ф. Лабораторный практикум по общей и неорганической химии: Учебное пособие / Н.Ф. Стась, А.А. Плакидкин, Е.М. Князева. – Томск: Изд-во ТПУ, 2007. – 207 с.
6. Володина, Г.Б. Лабораторный практикум по органической химии / Г.Б. Володина, И.В. Якунина. – Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2004. – 80 с.
7. Гитис, С.С. Практикум по органической химии: учеб. Пособие для нехим. специальн. ВУЗов // С.С. Гитис, А.И. Глаз, А.В. Иванов. – М. Высш. шк., 1991. – 303 с.
8. Воскресенский, П.И. Техника лабораторных работ / П.И. Воскресенский. – М.: «Химия», 1970.– 365 с.