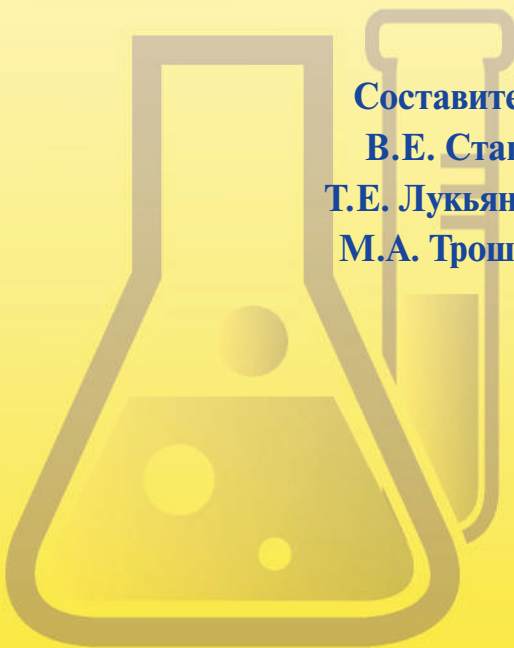


Министерство образования и науки
Российской Федерации
Тольяттинский государственный университет
Институт химии и инженерной экологии
Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

ВВЕДЕНИЕ В ПРОФЕССИЮ ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Электронное учебное пособие

Составители:
В.Е. Стацюк
Т.Е. Лукьянова
М.А. Трошина



© ФГБОУ ВО «Тольяттинский
государственный университет», 2018

ISBN 978-5-8259-1156-4

УДК 54(075.8)

ББК 24.01

Рецензенты:

начальник центральной заводской лаборатории

ООО «Тольяттикаучук» *Ю.Н. Орлов;*

канд. хим. наук, доцент кафедры «Химия, химические процессы
и технологии» Тольяттинского государственного университета

А.А. Голованов.

Введение в профессию. Химия и химическая технология : электронное учебное пособие / сост. В.Е. Стацюк, Т.Е. Лукьянова, М.А. Трошина. – Тольятти : Изд-во ТГУ, 2018. – 1 оптический диск.

Учебное пособие представляет собой комплект теоретических материалов к изучению дисциплины «Введение в профессию».

Предназначено для студентов направлений подготовки 04.03.01 «Химия», 18.03.01 «Химическая технология».

Текстовое электронное издание.

Рекомендовано к изданию научно-методическим советом Тольяттинского государственного университета.

Минимальные системные требования: IBM PC-совместимый компьютер: Windows XP/Vista/7/8; ПIII 500 МГц или эквивалент; 128 Мб ОЗУ; SVGA; CD-ROM; Adobe Acrobat Reader.

Редактор *А.И. Евсейчев*
Корректор *О.П. Корабельникова*
Техническое редактирование: *О.П. Корабельникова*
Компьютерная верстка: *Л.В. Сызганцева*
Художественное оформление,
компьютерное проектирование: *И.И. Шишкина*

Дата подписания к использованию 6.02.2018.

Объем издания 4,66 Мб.

Комплектация издания:

компакт-диск, первичная упаковка.

Заказ № 1-103-15.

Издательство Тольяттинского государственного университета
445020, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14,
тел. 8 (8482) 53-91-47, www.tltsu.ru

Содержание

1. ВВЕДЕНИЕ. ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ И БИОТЕХНОЛОГИИ. ОСНОВНЫЕ ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ	6
2. ВЕЩЕСТВА В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЯХ	12
2.1. Чистые вещества и смеси веществ	12
2.2. Простые и сложные вещества. Синтез и анализ веществ	16
3. ФИЗИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА	19
3.1. Характеристика агрегатных состояний вещества	19
3.2. Газы. Основные газовые законы	20
3.3. Жидкое состояние вещества	26
4. СЫРЬЕВАЯ БАЗА И ОСНОВНЫЕ ИСТОЧНИКИ ЭНЕРГИИ В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ	35
4.1. Природные, попутные, технологические газы	35
4.2. Нефть	36
4.3. Каменный уголь	37
4.4. Первичная переработка сырья в органическом синтезе	39
5. ПРОМЫШЛЕННАЯ СТЕХИОМЕТРИЯ	50
6. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОПЕРАЦИИ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ И ИХ АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ	55
6.1. Подготовка сырья	55
6.2. Методы разделения реакционных смесей и очистки полученных веществ	56
6.3. Классификация технологических процессов	60
6.4. Реакторы и принцип их устройства	61
6.5. Перемешивание и растворение	63
6.6. Нагревание и охлаждение	65
6.7. Давление и разрежение	68
6.8. Использование катализаторов	69

7. ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ (ВМС)	72
7.1. Метод полимеризации	72
7.2. Метод поликонденсации	78
8. СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	
ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ	84
8.1. Инфракрасная и ультрафиолетовая спектроскопия	85
8.2. Электронная спектроскопия	86
Библиографический список	91

1. ВВЕДЕНИЕ. ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ И БИОТЕХНОЛОГИИ. ОСНОВНЫЕ ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ

На протяжении веков большая часть человечества влачила весьма жалкое существование. Еще несколько столетий назад в мире существовало рабство, и даже в прошлом веке, будучи свободными по закону, большинство людей, обеспечивая себе пропитание, вынуждены были оставаться практически рабами своего труда. Существуют разные профессиональные подходы к решению этой проблемы. Как сказал Макс Перутц, лауреат Нобелевской премии по химии 1962 года, «священник призывает людей покорно сносить свою тяжкую судьбу, политик убеждает их восстать против неё, а учёный думает о методе, который вообще избавит людей от тяжкой судьбы». Ни одна наука не открыла перед человечеством столь широкие перспективы и не сделала для него больше, чем химия. Химия обеспечила изобилие самых необходимых вещей и предметов комфорта, которые улучшили здоровье и благополучие людей. Человек сам представляет собой биохимическую систему, существующую в химическом мире.

Основные итоги и достижения в развитии химии в настоящее время:

1. Участие химии в решении сельскохозяйственных проблем. «Зелёная революция» совершила в точности то, чего требовал король Бробдингнег из «Путешествий Гулливера», и «заставила вырастить по два колоска или по две травинки там, где прежде они росли по одному». А те, кто добились этого, по мнению короля, «сделали больше для человечества и сослужили большую пользу стране, чем все политики, вместе взятые». Это великое достижение химии обязано промышленному производству удобрений, инсектицидов, стимуляторов роста растений, гербицидам и некоторым другим соединениям. Их производством занята огромная промышленность, о масштабах которой можно судить хотя бы по тому, что в США урожаи зерновых собирают на общую сумму 42 млрд долларов в год, а стоимость пестицидов, позволяющих вырастить такой урожай, составляет 4,2 млрд долларов. Мировое производство растительных пищевых продуктов благодаря удобрениям увеличилось за последние 20 лет в три раза, а с начала XX века — в 80 раз.

2. Синтез новых материалов (органических и неорганических). Большинство людей в наше время не мыслят своей жизни без пластиков, тканей, красок, которые позволяют всем хорошо одеваться и жить в чистоте и комфорте. Это решение проблем бытового уровня. Развитие промышленности — машиностроения (в т. ч. авто-), авиакосмической техники, микроэлектроники) — невозможно без новых конструкционных материалов, защитных покрытий, специальных веществ и добавок. Химический синтез органических полимеров, синтетического каучука, специальной керамики, осуществленный в настоящее время, позволил в значительной мере решить многие сложные проблемы современной техники.

3. Современная химия добилась значительных успехов в области синтеза биологически-активных веществ — лекарственных и гормональных препаратов, ускорителей и замедлителей роста живых клеток, антиоксидантов и ингибиторов старения живых клеток.

Основные тенденции развития химической науки:

- актуальным по-прежнему остаётся поиск новых форм сельскохозяйственных препаратов, так как отмечается привыкание вредителей сельскохозяйственных культур и патогенных микроорганизмов к применяемым инсектицидам и антисептикам;
- бурное развитие авиакосмической и других отраслей промышленности по-прежнему требует создания новых высокопрочных и стойких к химическим и радиационным воздействиям конструкционных и защитных материалов;
- актуальным остаётся также создание новых лекарственных препаратов и средств, воздействующих на живую клетку в связи с возникновением новых болезней — СПИДа, онкологических и респираторных заболеваний;
- наибольшие достижения в развитии химии ожидаются на стыке химии с биологией. Это и биохимия, и биотехнология, и генная инженерия, которые позволяют создавать принципиально новые формы лекарственных препаратов, а также дают совершенно неожиданные решения той или иной проблемы. Биотехнология — это область науки и техники, охватывающая огромный диапазон направлений человеческой деятельности: от удовлетворения бытовых нужд человека до самых дерзких фантастических проектов, от сыроделия до клонирования людей;

— новое понятие «биотехнология» относится к области знаний, которой пользовались еще древние шумеры, умевшие за 3 тыс. лет до н. э. готовить 19 сортов пива. Сейчас крупные нефтяные и фармацевтические компании вкладывают в развитие биотехнологии огромные средства, не желая пренебрегать открывающимися возможностями.

В развитии биотехнологии отмечаются следующие приоритетные направления:

- генная инженерия — манипулирование с молекулами ДНК, или генной системой кодирования, в клетках живых существ с целью получения новых клеток, обладающих заданными свойствами. Исследования в этой области привели к созданию новых прикладных направлений в химии — иммунохимии и аффинной хроматографии;
- применение ферментативных катализаторов для повышения скоростей химических реакций;
- изучение и практическое применение таких процессов с клеточными культурами и ферментацией, которые уже давно используются в производстве, например, шампанского, пива, пенициллина, но которые только теперь открывают большие возможности в экономике;
- в области здравоохранения налажено производство инсулина и интерферона, полученных методом генной инженерии. Этими же методами получен гормон, который излечивает карликовую болезнь (торможение роста). Эксперименты по клонированию антител обещают покончить с гепатитом.

Будущее в развитии биотехнологии связано с использованием её методов в трёх областях: химической промышленности, сельском хозяйстве (растениеводстве) и энергетике.

В химической промышленности, помимо сравнительной себестоимости обычных и биотехнологических методов производства, предстоит преодолеть такую важную проблему, как нередкое отравление биокатализаторов химическими продуктами, получаемыми с их помощью.

В области агрохимии усилия сконцентрированы на повышении урожайности сельскохозяйственных культур. И хотя нет гена, кодирующего урожайность, имеются другие гены, кодирующие сопротивляемость заболеваниям. Речь идёт о генетически модифицированных продуктах.

Другая область исследований связана с использованием тканевых культур для выращивания растений из единичных тождественных клеток.

В области энергетики биотехнологические исследования сосредоточены на решении проблем, связанных с получением новых или нетрадиционных видов горючего. Например:

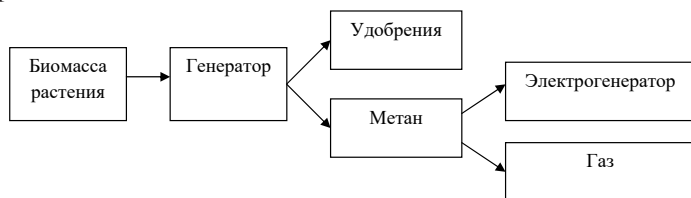
- получение газового или жидкого топлива из угля;
- переработка биомассы в биогазы методами биотехнологии.

Использование зерновых отходов в развивающихся странах привлекает внимание по нескольким причинам:

- биогаз из них можно получать в сельской местности;
- остатки после получения биогаза имеют высокое содержание азота и могут использоваться как ценное удобрение;
- использование биогаза уменьшает расходы древесины в качестве горючего;
- земли, не пригодные для выращивания зерновых, могут быть использованы для выращивания биомассы. В качестве биомассы используются многие водяные растения (камыш, гиацинты), которые засоряют каналы;
- решаются экологические проблемы.

Биомасса включает любые вещества животного и растительного происхождения. Пища, древесина, органические отходы животных растений — все это разновидности биомассы. Биомасса является важной формой запасной энергии: белки, жиры, углеводы, входящие в состав пищи, обеспечивают энергией человеческий организм.

Биогаз — это преимущественно метан, получаемый из биомассы в специальных генераторах биогаза или автоклавах. В генераторе биомасса перегнивает без доступа кислорода, т. е. в анаэробных условиях, при которых определённые бактерии разлагают отходы с образованием метана.



Производство биогаза особенно быстро увеличивается в развивающихся странах. В Китае размещено около 4,3 млн установок, производящих биогаз, и подготовлено более 100 000 специалистов для их обслуживания. В Индии действует более 60 000 установок по производству биогаза.

Другой разновидностью биотоплива является этиловый спирт, полученный из таких растений, как сахарный тростник, маниок, кукуруза, путём ферментации (сбраживания) и последующей перегонки. Бразилия — самый крупный в мире производитель этанола: ежегодно 3,2 млрд тонн этанола из сахарного тростника, сорго, маниока. Этанол, смешанный с бензином (до 20 %), используется в автомобиле без переделки двигателя, а чистый этанол — после переделки. Стоимость этанола в Бразилии выше, чем бензина в Европе. Но Бразилия таким образом экономит свою валюту на импорте бензина. В США значительный объём этанола производится из кукурузы, в Австралии — из маниока, в Новой Зеландии — из сахарного тростника. Получение этанола из биомассы экономически оправдано в странах, бедных энергоресурсами.

В странах с избыточными энергетическими ресурсами, таких как Мексика, Нигерия, Венесуэла, вряд ли есть необходимость в развитии крупных программ получения энергии из биомассы.

Всё больше внимания привлекает водород как перспективное горючее: водород — наиболее распространённый элемент во Вселенной. На Земле огромные запасы водорода в виде воды. Полученный водород можно превратить в другие виды горючего, например в метанол.

Водород можно получить электролизом воды. Эффективность этого процесса — 80 %, однако в настоящее время он экономически невыгоден.

При использовании солнечной энергии в специальных солнечных коллекторах также получают водород. В них концентрируется солнечное излучение и достигается температура, необходимая для термохимического разложения воды.

Фотохимическое разложение воды (фотолиз) под действием солнечной энергии — это тоже источник водорода.

Биохимический фотолиз предполагает использование ферментов, полученных из живых организмов. С помощью этого подхода уже получают водород из воды, однако скорость процесса неудовлетворительна.

За последние годы значительные успехи были достигнуты в области биологического фотолиза. Растения всегда использовали солнечную энергию для разложения воды, но они не выделяли водород, используя его для собственных энергетических нужд (на восстановление CO_2). Ведутся интенсивные работы методами генной инженерии по выведению биологических структур, которые будут способны выделять водород, например особые породы дерева. Это позволит заменить дорогостоящие коллекторы солнечной энергии и солнечные батареи листьями деревьев.

Вздувшиеся растительные ткани, так называемые галлы, например наросты, образующиеся на тканях деревьев, генетически могут быть запрограммированы на использование солнечной энергии, поглощаемой листьями, для выделения H_2 как побочного продукта фотосинтеза. Водород можно будет собирать внутри галлов и направлять по трубкам на накопительные станции. Нечто подобное уже существует в природе. Многие насекомые и бактерии вызывают образование галлов у различных растений. Число их типов измеряется десятком тысяч. Организм, на котором они образовались, они обеспечивают затем защитой или питательными веществами. В одном случае, когда бактерии *Rhizobium* находятся в симбиозе с бобовыми растениями, в галлах образуется значительное количество H_2 , которое просто выделяется в атмосферу. Подсчитано, что в США соевые плантации ежегодно выделяют в атмосферу около 30 млрд м^3 водорода. Использование подобного потенциала будет зависеть от развития техники генной инженерии. Галлы позволяют обратить вспять фотосинтез и получить водород (или метан) в замкнутой полости, откуда он может транспортироваться по коллекторной трубе. Подобный фракционный проект получил название «водородного дерева».

2. ВЕЩЕСТВА В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЯХ

Химия — одна из важнейших областей естествознания, а химические технологии используют все современные достижения химии.

Химия — это наука о веществах, их свойствах, строении и взаимных превращениях. Химия изучает и описывает процессы превращения веществ как в микромасштабе, на атомно-молекулярном уровне, так и в макромасштабе, на уровне макроколичеств веществ. Внешние проявления процессов в макромасштабе разнообразны и многочисленны. Их изучает химическая технология — наука об экономических методах и средствах переработки природных материалов и синтеза новых веществ.

Согласно классическим научным воззрениям, различают две формы существования материи — вещество и поле. Вещества — это различные виды материи, обладающие массой покоя.

В химии используют понятия «химический элемент» и «вещество». Химический элемент — это совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра. Вещество — совокупность одинаковых молекул или кристаллов, состоящих из одного или нескольких элементов.

Число веществ неограниченно велико. К известному числу веществ всё время добавляются новые вещества, как открываемые в природе, так и синтезируемые искусственно.

2.1. Чистые вещества и смеси веществ

Каждому веществу присущ набор специфических свойств — объективных характеристик, которые определяют индивидуальность конкретного вещества и тем самым позволяют отличать его от других веществ. К наиболее характерным физико-химическим свойствам относят константы — плотность, температуру плавления, температуру кипения, термодинамические характеристики, параметры кристаллической структуры. К основным характеристикам вещества принадлежат его химические свойства.

Все химические вещества в принципе могут существовать в трёх агрегатных состояниях — твёрдом, жидком и газообразном. Так, лёд, жидкая вода и водяной пар — это твёрдое, жидкое и газообразное состояния одного вещества — воды H_2O . Твёрдая, жидкая и газо-

образная формы не являются индивидуальными характеристиками веществ, а соответствуют лишь различным, зависящим от внешних физических условий состояниям существования химических веществ. Поэтому нельзя приписывать воде только признаки жидкости, кислороду — признаки газа, а хлориду натрия — признаки твёрдого вещества. Каждое из этих (и всех других) веществ при изменении условий может перейти в любое из трёх агрегатных состояний.

При переходе от идеальных моделей твёрдого, жидкого и газообразного состояний к реальным состояниям вещества обнаруживается несколько промежуточных типов, общеизвестными из которых являются аморфное (стеклообразное) состояние, состояние жидкого кристалла и высокоэластичное (полимерное) состояние.

Индивидуальное вещество обладает определённым набором характеристических свойств. От чистых веществ следует отличать смеси веществ. Смеси веществ делятся на гомогенные и гетерогенные. В табл. 1 приведены примеры смесей веществ в разных агрегатных состояниях.

Таблица 1

Смеси веществ

Агрегатное состояние составных частей смеси	Гомогенная смесь	Гетерогенная смесь
Твёрдое — твёрдое	Твёрдые растворы, сплавы (латунь, бронза)	Горные породы, руды
Твёрдое — жидкое	Растворы солей, жидкие растворы	А. Твёрдое в жидком, например частицы глины в воде, коллоидные растворы. Б. Жидкое в твёрдом — жидкость в пористых телах, например почвы, грунты
Твёрдое — газообразное	Хемосорбированный водород в платине, палладии, сталях	А. Твёрдое в газообразном — порошки и аэрозоли, в том числе дым, пыль, смог. Б. Газообразное в твёрдом — пористые материалы, например кирпич, пемза

Агрегатное состояние составных частей смеси	Гомогенная смесь	Гетерогенная смесь
Жидкое — жидкое	Жидкие растворы, например раствор уксусной кислоты в воде	Двух- и многослойные жидкие системы, эмульсии, например молоко — капли жидкого жира в воде
Жидкое — газообразное	Жидкие растворы, например раствор диоксида углерода в воде	А. Жидкое в газообразном — аэрозоли жидкости в газе, в том числе туманы. Б. Газообразное в жидком — пены, например мыльная пена
Газообразное — газообразное	Газовые растворы (смеси любых количеств любого числа газов)	Гетерогенная система невозможна

В гомогенных смесях составные части нельзя обнаружить ни визуально, ни с помощью оптических приборов, поскольку вещества находятся в раздробленном на микроуровне состоянии. Гомогенными системами являются смеси любых газов и истинные растворы, а также смеси некоторых жидкостей и твёрдых веществ, например сплавы.

В гетерогенных смесях либо визуально, либо с помощью оптических приборов можно различать области (агрегаты) разных веществ, разграниченные поверхностью раздела. Каждая из этих областей внутри себя гомогенна. Такие области называются фазой.

Гомогенная смесь состоит из одной фазы, гетерогенная смесь состоит из двух и большего числа фаз.

Гетерогенные смеси, в которых одна фаза в виде отдельных частиц распределена в другой, называются дисперсными системами. В таких системах различают дисперсионную среду (распределяющую среду) и дисперсную фазу (раздробленное в дисперсионной среде вещество).

С помощью физических методов разделения можно провести разделение смесей на составные части, т. е. на чистые вещества. В табл. 2 приведён обзор известных физических методов разделения смесей веществ, используемых в химии и химической технологии.

Чистыми называются вещества, которые при применении физических методов разделения не разделяются на два и более других вещества и не изменяют физических свойств.

Таблица 2

Важнейшие физические методы разделения смесей веществ

Агрегатное состояние составных частей смеси	Физическое свойство, используемое для разделения	Методы разделения
Твёрдое – твёрдое	Плотность Смачиваемость Размер частиц Растворимость Магнетизм	Отстаивание, седиментация Флотация, пенная флотация Просеивание Экстракция, выщелачивание Магнитная сепарация
Твёрдое – жидкое	Плотность Температура кипения жидкости Размер частиц Растворимость твёрдого вещества	Седиментация, декантация (сливание жидкости с осадка), центрифугирование Выпаривание, дистилляция, осушка Фильтрование Кристаллизация
Твёрдое – газообразное	Плотность Размер частиц Растворимость твёрдого вещества	Седиментация, центробежная сепарация Фильтрование Электрофильтрование
Жидкое – жидкое	Плотность Температура кипения Растворимость	Отстаивание, центрифугирование Дистилляция Экстракция
Жидкое – газообразное	Плотность Растворимость газа	Седиментация, центробежная сепарация Отгонка газа (путём повышения температуры), промывание с помощью другой жидкости
Газообразное – газообразное	Температура конденсации Абсорбируемость Адсорбируемость Размер частиц Масса	Конденсация Абсорбция (поглощение объёмом сорбента) Адсорбция (поглощение поверхностью сорбента) Диффузия Центрифугирование

2.2. Простые и сложные вещества.

Синтез и анализ веществ

Среди чистых веществ принято различать простые и сложные вещества. Простые вещества состоят из атомов одного вида, т. е. они одноэлементные. Сложные вещества состоят из атомов разных элементов, т. е. они многоэлементные.

К простым веществам относят молекулярные: азот N_2 , водород H_2 , хлор Cl_2 , натрий Na , которые состоят из элементов одного вида — соответственно азота N , водорода H , хлора Cl , натрия Na . Сложные вещества, например, аммиак NH_3 включает элементы азот N и водород H , а хлорид натрия $NaCl$ — элементы натрия Na и хлор Cl .

Понятие «простые вещества» следует отличать от понятий «атом» и «химический элемент». Простые вещества представляют собой формы существования элементов в свободном виде. Каждому элементу соответствует, как правило, несколько простых веществ (аллотропных форм). Они могут различаться по составу (например, атомный кислород O , кислород O_2 , озон O_3) или по кристаллической решетке (например, алмаз и графит для элемента углерод C). Очевидно, что простые вещества могут быть одно- и многоатомными.

Сложные вещества иначе называются химическими соединениями. Этот термин означает, что вещества могут быть получены с помощью химических реакций соединения из простых веществ — химического синтеза или разделены на элементы в свободном виде (простые вещества) с помощью химических реакций разложения — химического анализа.

Примеры:



Простые вещества представляют собой конечные формы химического разложения сложных веществ. Сложные вещества, образующиеся из простых веществ, не сохраняют химические свойства составляющих веществ.

Пример. Хлорид натрия NaCl обладает набором собственных свойств и не реагирует интенсивно с водой, как простое вещество натрий Na, и не является ядовитым, как простое вещество Cl₂.

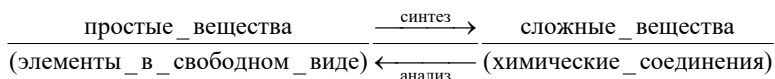
Различия между смесями веществ и сложными веществами указаны в табл. 3.

Таблица 3

Различия между смесями веществ и сложными веществами

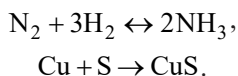
Смесь	Сложное вещество
Образуется с помощью физического процесса (смешивание чистых веществ)	Образуется с помощью химической реакции (синтез из простых веществ)
Свойства чистых веществ (простых и сложных), из которых составлена смесь, остаются неизменными	Свойства простых веществ, из которых получено сложное вещество, в последнем не сохраняются
Чистые вещества (простые и сложные) могут находиться в смеси в любом массовом соотношении	Элементы, входящие в состав сложного вещества, всегда находятся в определённом массовом соотношении
Может быть разделена на составные части (чистые вещества) с помощью физических методов	Может быть разложено на составные части (элементы в виде простых веществ) только с помощью химической реакции (анализ)

Суммируя вышесказанное, можно записать:



Таким образом, если простые вещества участвуют в химической реакции как реагенты, то они всегда будут переведены в сложные вещества. При этом масса образующегося химического соединения всегда больше, чем масса исходного элемента в свободном виде, так как к последней добавляется как минимум масса другого элемента.

Пример:



Если во второй реакции взять 63,55 г меди Cu, то масса продукта — сульфида меди (II) CuS окажется равной 95,55 г, поскольку к 63,55 г Cu добавляется 32,00 г второго реагента — серы S.

В настоящее время понятия «синтез» и «анализ» химических веществ используются в более широком смысле. К синтезу относят любой химический процесс, который приводит к получению необходимого вещества, и при этом существует возможность его выделения из реакционной смеси. Анализом считается любой химический процесс, позволяющий определить качественный и количественный состав вещества или смеси веществ, т. е. установить, из каких элементов составлено данное вещество и каково содержание каждого элемента в этом веществе. Таким образом, различают качественный и количественный анализ — две составные части одной из химических наук — аналитической химии.

Контрольные вопросы

1. Из приведённых ниже смесей веществ выберите гомогенные:
а) растворы солей в воде; б) раствор диоксида углерода в воде;
в) частицы глины в воде; г) частицы пыли в воздухе.
2. Выберите группу веществ, содержащую только простые вещества:
а) CO_2 , O_2 , N_2 , NH_4Cl ; б) O_2 , C , NaCl , CO ; в) Fe , N_2 , O_2 , O_3 ; г) O_3 , O_2 , CO , CO_2 .
3. Приведите примеры аллотропных форм углерода, кислорода.
4. Укажите отличие сложного вещества от смеси веществ.
5. Из приведённых веществ выберите сложные: Cl_2 , Na , Br_2 , NaBr , $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, H_2O .
6. Сложное вещество образуется: а) при смешении железных опилок с серой; б) при добавлении в расплав железа серы.

3. ФИЗИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

3.1. Характеристика агрегатных состояний вещества

В химии мы чаще всего имеем дело с веществами, находящимися в одном из трёх фазовых состояний: жидком, твёрдом и газообразном. Каждому из этих состояний присущи характерные свойства (табл. 4).

Таблица 4

Свойства веществ в разных агрегатных состояниях

№ п/п	Параметр	Состояние		
		Газ	Жидкость	Твёрдое вещество
1	Сжимаемость	Высокая	Малая	Практически отсутствует
2	Плотность	Низкая	От умеренной до большой	Большая
3	Объём	Совпадает с объёмом сосуда, сильно зависит от температуры и давления	Фиксированный	Фиксированный
4	Притяжение между частицами	Слабое	Умеренное	Сильное
5	Движение частиц	Сильное	Умеренное	Отсутствует
6	Расстояние между частицами	Большое	Малое	Пренебрежимо малое
7	Упорядоченность структуры	Отсутствует	Невысокая (кластеры частиц)	Высокая (кристаллическая упаковка)

Большая часть газов — простые вещества (O_2 , Cl_2 , N_2) или ковалентные соединения (CO_2 , N_2O , SO_2). Есть ещё благородные газы (He, Ar). Характерное свойство газов — их сжимаемость и способность к расширению. Газы не имеют собственной формы, они расширяются до тех пор, пока равномерно не заполняют весь сосуд, в который их поместили. Газы не имеют собственного объёма, он определяется объёмом сосуда, в котором находится газ. Газ оказывает постоянное давление на стенки сосуда, одинаковое во всех

направлениях. Газы способны смешиваться друг с другом в любых соотношениях. Термин «газ» происходит от греческого слова «хаос», означающего бесформенную массу первичных элементов, из которых, по представлениям древних учёных, был создан мир. Газы при определённых температурах и давлениях могут превращаться в жидкости (происходит сжижение газа).

В жидком состоянии могут находиться металлические (ртуть), ионные (раствор хлороводорода в воде), ковалентные (гексан) соединения. Как и газы, жидкости не имеют своей формы и принимают форму сосуда, в который их помещают. Но жидкости, в отличие от газа, имеют определённый объём. Сжимаемость жидкости очень мала, и чтобы её сжать, надо создать большое давление. Жидкости, в зависимости от строения молекул, могут как смешиваться, так и не смешиваться друг с другом. При определённых давлениях и температурах жидкости могут переходить в газообразное состояние (испарение, кипение) или превращаться в твёрдые вещества (замерзание, кристаллизация).

В твёрдом состоянии могут находиться металлические (цинк, медь), ионные (хлорид натрия, сульфат меди), ковалентные (нафталин, полипропилен) соединения. Твёрдые вещества могут быть кристаллическими (хлорид калия) или аморфными (стеарин). Твёрдые тела, в отличие от жидкостей и газов, имеют собственную форму и определённый объём. Их сжимаемость очень мала даже при высоких давлениях. При определённых условиях твёрдые вещества могут переходить в жидкое состояние (плавление) или сразу в газ (возгонка).

3.2. Газы. Основные газовые законы

Газовые законы — это соотношения между параметрами газа: температурой, давлением и объёмом.

1. Температура. В научных исследованиях используются две шкалы измерения температуры. Абсолютная шкала температур, предложенная Кельвином в 1848 году, использует в качестве единицы измерения кельвин (К). В этой шкале точка 0 К называется абсолютным нулем. Шкала Кельвина принята в Международной системе единиц СИ. Обозначение кельвина не имеет символа градуса.

Температурная шкала Цельсия не является абсолютной шкалой, так как в ней допустимы отрицательные значения температур. Перевод температуры из шкалы Цельсия в абсолютную шкалу требует добавления к первой численной величины 273,15.

Абсолютная шкала Кельвина		Шкала Цельсия
373,15 К	-----	100 °С — температура кипения воды
273,15 К	-----	0 °С — температура замерзания воды
0 К — абсолютный ноль	-----	–273,15 °С

Абсолютный ноль недостижим. Однако в лабораторных условиях удаётся достичь температуры, отличной от абсолютного нуля всего на 0,001 К. При таких температурах беспорядочное движение молекул практически прекращается, что приводит к появлению удивительных свойств. Например, металлы при этих температурах почти полностью утрачивают электрическое сопротивление и становятся сверхпроводящими. В 1987 г. обнаружены вещества (керамика, полученная спеканием оксидов лантаноидов, бария и меди), которые становятся сверхпроводящими при сравнительно высоких температурах (около 100 К), что открывает большие перспективы в технике. При температурах, близких к абсолютному нулю, у жидкого гелия исчезает вязкость, и он становится сверхтекучим, являясь квантовой жидкостью. За это открытие русский физик Петр Леонидович Капица был удостоен Нобелевской премии по физике в 1978 г.

2. Давление. В качестве единицы измерения давления часто используется атмосфера (атм). Давление, равное 1 атм, создаёт земная атмосфера на уровне моря при температуре 0 °С, поддерживая столбик ртути высотой 760 мм. Давление выражается также в мм ртутного столба (мм рт. ст.), или мм Hg. При измерении низких давлений часто используют единицу, которую называют торр.

1 торр равен 1 мм рт. ст., следовательно, 1 атм равна 760 торр. Эта единица была названа по имени итальянского физика и математика Эванджелиста Торричелли. Он установил, что атмосферное давление определяет высоту, до которой жидкость поднимается в трубке, перевёрнутой над тарелкой с той же жидкостью. Это привело

к созданию барометра. Кроме того, он доказал, что скорость истечения жидкости из отверстия в сосуде пропорциональна квадратному корню из высоты уровня жидкости над отверстием (так называемая формула Торричелли).

В системе СИ единицей давления является паскаль (Па), который определяют как давление, создаваемое силой 1 Н, действующей перпендикулярно к поверхности площадью 1 м².

$$1 \text{ Па} = 1 \text{ Н/м}^2,$$

$$1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па}.$$

3. Объём. В системе СИ единицей объёма является кубический метр (м³), а производными единицами — см³, дм³.

$$1 \text{ л} = 1 \text{ дм}^3,$$

$$1 \text{ м}^3 = 10^3 \text{ дм}^3,$$

$$1 \text{ дм}^3 = 10^3 \text{ см}^3.$$

Рассмотрение физических свойств газов обычно проводят при определённых условиях — нормальных температуре T и давлении P . Нормальной температурой считается 273,15 К (0 °С), а стандартным давлением до недавних пор считалось значение 101325 Па (или 1 атм, или 760 мм рт. ст.). Однако сейчас принято считать нормальное давление равным 100 кПа (1 бар).

Газовые законы

1. *Закон Бойля — Мариотта:* при постоянной температуре объём газа пропорционален его давлению:

$$P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2. \quad (1)$$

Объём газа уменьшается при увеличении давления, или объём газа пропорционален величине, обратной давлению.

2. *Закон Гей-Люссака (закон Шарля, 1887 г.):* при постоянном давлении объём газа пропорционален температуре:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}. \quad (2)$$

3. *Объединённый газовый закон.* Объединив уравнения (1) и (2), можно получить выражение, называемое законом состояния газов:

$$\frac{P_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{P_2 \cdot V_2}{T_2}, \text{ или } \frac{P_1 \cdot V_1}{T_1} = \text{const.}$$

Точное значение постоянной const в правой части уравнения зависит от количества газа. Для 1 моля газа const обозначается R и называется молярной газовой постоянной, или просто газовой постоянной. Если $P = 1 \text{ атм}$, то

$$R = 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \times \text{моль}}.$$

$$\text{В системе СИ } R = 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \times \text{моль}}$$

$$R = \frac{P \cdot V_M}{T},$$

где V_M — объём, занимаемый 1 молем газа.

Для n молей газа имеем уравнение состояния идеального газа:

$$\frac{PV}{T} = nR, \quad \text{или} \quad PV = nRT.$$

Так как $n = \frac{m}{M}$, то

$$PV = \frac{m}{M} RT,$$

где M — молярная масса вещества; m — масса вещества, г.

Это уравнение позволяет вычислить молярную массу газа, зная массу и объём газа при определённых температуре и давлении.

Пример. Образец газа массой 1,236 г имеет при температуре 20 °С и давлении 1 атм объём 512 см³. Вычислить относительную массу этого газа.

Переведём данные в систему СИ:

$$V = 512 \text{ см}^3 = 0,000512 \text{ м}^3,$$

$$m = 1,236 \text{ г},$$

$$T = 20 \text{ °С} + 273,15 = 293,15 \text{ К},$$

$$P = 1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па} = 101325 \text{ Дж/м}^2,$$

$$R = 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Тогда

$$M = \frac{mRT}{PV} = \frac{(1,236 \text{ г}) \times (8,314 \text{ Дж} \times \text{К}^{-1} \times \text{моль}^{-1}) \times (293,15 \text{ К})}{(101325 \text{ Дж/м}^2)(0,000512 \text{ м}^3)} = 58,07 \text{ г/моль}.$$

Следовательно, $Mr = 58,07$.

4. *Закон Авогадро* (1811 г.): равные объёмы всех газов при одинаковых температуре и давлении содержат одинаковое число молекул.

Число молекул в 1 моле любого газа равно $6,022 \cdot 10^{23}$. Это число называется постоянной Авогадро и обозначается символом N_A .

Поскольку 1 моль любого газа всегда содержит одинаковое число молекул, из закона Авогадро следует, что 1 моль любого газа занимает один и тот же объём — $22,4 \text{ дм}^3$.

Эта величина, называемая молярным объёмом, получена из уравнения $PV = nRT$ (полагая $n = 1$ моль и подставляя значение R и стандартные значения P и T).

Из закона Авогадро нетрудно вычислить плотность газа при нормальных условиях.

Пример. 1 моль CO_2 (44 г) занимает объём $22,4 \text{ дм}^3$. Тогда плотность d углекислого газа при нормальных условиях равна:

$$d = \frac{44 \text{ г / моль}}{22,4 \text{ дм}^3 / \text{моль}} = 1,96 \text{ г / дм}^3.$$

Можно вычислить плотность газа при любых заданных значениях температуры и давления

$$d = \frac{m}{V} = \frac{PM}{RT}.$$

5. *Закон парциальных давлений газов (закон Дальтона, 1801 г.):* давление в смеси нескольких газов равно сумме парциальных давлений всех газов, составляющих смесь. Парциальное давление каждого газа, входящего в состав смеси, — это давление, которое создавалось бы той же массой данного газа, если он будет занимать весь объём смеси при той же температуре.

Закон Дальтона имеет вид:

$$P_{\text{смеси}} = P_a + P_b + P_c + \dots = \sum_{i=1}^n P_i, \text{ где}$$

где $P_{\text{смеси}}$ — суммарное давление смеси газов; P_a, P_b, P_c — парциальное давление каждого газового компонента.

Зная массы m газовых компонентов в сосуде, можно вычислить парциальное давление каждого компонента, учитывая, что

$$n = \frac{m}{M},$$

$$P_a = \frac{n_a RT}{V}, \quad (3)$$

$$P_b = \frac{n_b RT}{V}, \quad P_c = \frac{n_c RT}{V}.$$

Тогда

$$P_{\text{смеси}} = \frac{(n_a + n_b + n_c)RT}{V}. \quad (4)$$

Разделив уравнение (3) на (4), получим

$$P_a = \frac{n_a}{n_a + n_b + n_c} \cdot P_{\text{смеси}}.$$

Отношение $\frac{n_a}{n_a + n_b + n_c}$ называется мольной долей компонента a , т. е. мольная доля — это отношение числа молей данного газа к общему (или суммарному) числу молей всех газов.

Чтобы произошло сжижение газов, силы притяжения между молекулами должны стать достаточными только при малых расстояниях между молекулами. Этому условию благоприятствуют высокое давление и низкая температура.

Сжижение газов осуществить тем труднее, чем выше температура газа, так как при этом необходимо и более высокое давление. Выше определённой температуры газ вообще не поддаётся сжижению. Эта температура называется критической и обозначается $T_{\text{кр}}$. Минимальное давление, необходимое для сжижения газа при его критической температуре, называется критическим давлением $P_{\text{кр}}$. Объём, занимаемый 1 молем газа при критических давлении и температуре, называется критическим объёмом и обозначается $V_{\text{кр}}$.

Значения $T_{\text{кр}}$, $P_{\text{кр}}$, $V_{\text{кр}}$ для каждого газа называются его критическими постоянными (табл. 5).

Таблица 5

Критические постоянные

Вещество	$P_{\text{кр}}$, атм	$T_{\text{кр}}$, К	$V_{\text{кр}}$, дм ³ /моль
H ₂	12,8	33,2	0,068
N ₂	33,5	126,0	0,090
O ₂	49,7	154,8	0,074
CO ₂	73,0	304,2	0,095

3.3. Жидкое состояние вещества

Как видно из табл. 4, жидкость имеет промежуточную природу между твёрдыми веществами и газами. Например, силы притяжения между частицами в жидкостях имеют промежуточное значение между этими силами в твёрдых веществах и газах. Поэтому частицы жидкости могут удерживаться вместе в определённом фиксированном объёме. Но этих сил недостаточно, чтобы соединить частицы в упорядоченные структуры. Поэтому жидкости не имеют определённой формы. В последние годы, однако, получены экспериментальные данные, которые свидетельствуют об образовании в жидкостях, особенно полярных, небольших упорядоченных групп частиц, так называемых кластеров (малоустойчивых структур частиц). Частицы жидкости, подобно частицам газа, находятся в непрерывном хаотичном тепловом движении — броуновском движении.

С жидкостями может происходить следующее: испарение, кипение, замерзание.

Испарение — это процесс перехода вещества из жидкого состояния в газообразное. Его скорость увеличивается при увеличении площади поверхности жидкости, её температуры, уменьшении внешнего давления.

Кипение жидкости начинается, когда давление её паров достигает атмосферного давления. При кипении жидкости внутри неё образуются пузырьки пара. Это вызывает ее бурление. Температуру кипения жидкости можно понизить, если уменьшить внешнее давление, и наоборот, кипение можно прекратить, повышая внешнее давление. При постоянном давлении температура кипящей жидкости остаётся неизменной до тех пор, пока вся жидкость не выкипит.

При охлаждении жидкости силы притяжения все больше ограничивают движение частиц с невысокой кинетической энергией. Эти частицы удерживаются в фиксированных положениях кристаллической решетки. Температура, при которой устанавливается равновесие между жидким и твёрдым состояниями вещества, называется температурой замерзания жидкости. Температура замерзания остаётся неизменной, пока вся жидкость не закристаллизуется.

Жидкости имеют фиксированный объём и принимают форму сосуда, в который их помещают. Плотности жидкостей больше,

чем у газов, и близки к плотности твёрдых веществ. Сжимаемость жидкостей очень невелика, поскольку между частицами жидкостей остаётся совсем немного свободного пространства.

У жидкостей есть три важных свойства.

1. *Текучесть и вязкость.* Подобно газам, жидкости могут течь. Это свойство называется текучестью. Сопротивляемость жидкости течению называется вязкостью. На текучесть и вязкость влияет ряд параметров. Наиболее важными являются силы притяжения между молекулами жидкости, а также форма, структура, относительная молекулярная масса этих молекул. Текучесть уменьшается с увеличением длины молекул.

Вязкость жидкости примерно в сто раз больше, чем у газов.

2. *Поверхностное натяжение.* Молекулы, находящиеся в глубине жидкости, испытывают одинаковое притяжение со всех сторон. Молекулы, находящиеся на поверхности жидкости, испытывают действие результирующей силы, направленной внутрь жидкости. Поэтому поверхность жидкости оказывается в состоянии натяжения, она всё время стремится сократиться. Поверхностное натяжение жидкости — минимальная сила, необходимая, чтобы преодолеть устремление частиц жидкости внутрь и тем самым удержать поверхность жидкости от сокращения. Существованием поверхностного натяжения объясняется сферическая форма свободно падающей капли жидкости.

3. *Диффузия* — это процесс перераспределения вещества из области с высокой концентрацией в область с меньшей концентрацией или давлением. Диффузия в жидкостях осуществляется гораздо медленнее, чем в газах, так как частицы в жидкости упакованы гораздо плотнее, чем в газе. Частица, диффундирующая в жидкости, подвергается частым столкновениям и поэтому продвигается с трудом. В газах между частицами много свободного пространства, и они могут перераспределяться гораздо быстрее. Диффузия осуществляется между взаимно растворимыми жидкостями. Она отсутствует между несмешивающимися жидкостями. Все газы, в отличие от жидкостей, смешиваются друг с другом и поэтому могут диффундировать один в другой.

Растворы — это однородные смеси (гомогенные системы) переменного состава, содержащие два и более вещества.

Из составных частей раствора одно вещество считается растворителем, остальные — растворёнными в нём веществами. Растворитель — это вещество, в среде которого равномерно распределяются растворённые вещества. Растворитель является основной составной частью раствора и обычно присутствует в нём в большем количестве. Растворитель может образовывать растворы различных растворённых веществ. Например, растворы разных солей в одном и том же растворителе — воде. А одно и то же растворённое вещество может давать растворы в различных растворителях. Например, растворы бромида натрия в воде и этаноле как растворителях.

В отличие от гомогенных смесей — растворов, гетерогенные системы (суспензии, эмульсии и др.) к растворам не относятся, а представляют собой дисперсные системы. Растворы отличаются от дисперсных систем по размерам частиц дисперсной фазы, т. е. частиц растворённого вещества. Имеется и ряд других отличий (табл. 6).

Таблица 6

Некоторые характеристики растворов и суспензий

Истинный раствор	Коллоидный раствор	Суспензия
Молекулярно-дисперсная система	Коллоидно-дисперсная система	Грубодисперсная система
Размер частиц $< 1 \cdot 10^{-9}$ м	Размер частиц $1 \cdot 10^{-9} \dots 5 \cdot 10^{-7}$ м	Размер частиц $> 5 \cdot 10^{-7}$ м
Частицы нельзя обнаружить оптическими методами	Частицы можно обнаружить с помощью ультрамикроскопа	Частицы нельзя обнаружить визуально или с помощью микроскопа
Частицы проходят через бумажный фильтр	Частицы проходят через бумажный фильтр	Частицы задерживаются бумажным фильтром

В широком смысле под растворами понимаются гомогенные смеси в любом агрегатном состоянии. В химической практике наиболее важны жидкие гомогенные смеси, приготовленные на основе жидкого растворителя. Именно жидкие смеси в химии обычно называют просто растворами. В качестве же дисперсной фазы для получения жидких растворов могут быть использованы вещества, находящиеся в любом состоянии (твёрдом, жидком, газообразном).

Примеры: водный раствор диоксида углерода CO_2 , водный раствор жидкого этанола $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, водный раствор твёрдого гидроксида натрия NaOH .

Важно то, что после смешивания жидкого растворителя и растворённого вещества в любом агрегатном состоянии образующаяся гомогенная смесь (раствор) остаётся жидкой.

Наиболее распространённым и широко применяемым в химической практике растворителем является вода. Кроме неё, но в значительно меньших масштабах, в неорганической химии используются аммиак и жидкий диоксид серы. В органической химии в качестве растворителей применяются этанол, ацетон, тетрахлорид углерода, трихлорэтилен, сероуглерод, бензол и др.

Растворы имеют чрезвычайно большое практическое значение: в лабораторных и промышленных условиях большинство химических реакций проводят в растворах. Кроме того, именно в растворах протекают химические реакции, лежащие в основе обмена веществ в живых организмах.

Растворы могут иметь различный состав. Так, некоторые жидкости способны неограниченно смешиваться друг с другом, например этанол и вода. Другие жидкости растворяются в определённых соотношениях.

При растворении твёрдых веществ и газов в жидкостях для каждой пары «растворённое вещество — растворитель» существует граница смешивания, которая характеризует растворимость вещества.

Растворимость вещества в растворителе количественно определяется составом образуемого ими насыщенного раствора.

Насыщенным раствором называется такой раствор, при добавлении в который порции растворяемого вещества оно уже больше не переходит в раствор. Таким образом, насыщенный раствор находится в контакте с избытком растворяемого вещества в виде второй фазы (осадка).

Каждое вещество обладает индивидуальной растворимостью в каждом растворителе. Растворимость вещества зависит от температуры.

В жидких растворителях при повышении температуры растворимость твёрдых веществ, как правило, возрастает, а растворимость газов снижается.

На растворимость газов сильное влияние оказывает давление: при повышении давления растворимость газов возрастает.

Если содержание растворённого вещества в растворе меньше растворимости этого вещества, то такой раствор является ненасыщенным, и в нём может раствориться ещё некоторое количество того же вещества. Если количество растворяемого вещества больше, чем его растворимость, то избыточная часть растворяемого вещества остаётся в виде второй фазы, например, для твёрдого вещества — в виде осадка под насыщенным раствором. Возможно и такое состояние раствора, когда образование второй фазы сразу не происходит, и растворённое вещество остаётся в растворе, хотя растворимость этого вещества превышена. Такие растворы называются перенасыщенными. Они в большей или меньшей степени неустойчивы (метастабильны). При введении, например, «затравки» — кристаллика твёрдого растворяемого вещества — избыточное (по сравнению с насыщенным раствором) количество этого вещества выпадает в осадок и образуется насыщенный раствор.

Состав раствора может быть количественно задан несколькими способами.

Часто вместо выражения «состав раствора» используют термин «концентрация раствора». Концентрацией (не раствора, а растворённого вещества) называют отношение количества растворённого вещества или его массы к объёму раствора. Концентрацию обычно выражают в моль/л или г/л. Концентрация — это отношение неоднотипных величин. Те величины, которые являются отношением однотипных величин, например, отношение массы растворённого вещества к массе раствора, и формально не имеют своей единицы, называются долями. Таким образом, состав раствора может быть передан как концентрацией, так и долей растворённого вещества.

Массовая доля растворённого вещества ω — это отношение массы растворённого вещества к массе раствора.

Пример: при 20 °С в 100 г воды растворено 15,6 г нитрата калия. Массовая доля нитрата калия в этом растворе равна

$$\omega_{\text{KNO}_3} = \frac{15,6 \text{ (г)}}{15,6 \text{ (г)} + 100 \text{ (г)}} = 0,135, \text{ или } 13,5 \% \text{ (масс.)}$$

Объёмная доля растворённого вещества v — это отношение объёма растворённого вещества к объёму раствора.

Пример: объёмная доля этанола в 120 мл раствора, приготовленного разбавлением водой 24,5 мл спирта, равна

$$v_{\text{сп}} = \frac{24,5 \text{ (мл)}}{120 \text{ (мл)}} = 0,204, \text{ или } 20,4 \% \text{ (об.)}.$$

Состав раствора может быть передан также с помощью его молярности и нормальности (см. ниже), весьма распространённых в практике неорганической и аналитической химии.

Между плотностью раствора и его составом существует некоторая зависимость, которая изображается либо в графической, либо в табличной форме. Поэтому состав растворов можно установить, если измерить их плотность. Относительную плотность жидких растворов измеряют с помощью ареометров, выполненных в виде поплавков (трубка с делениями и грузом внизу). По глубине погружения в раствор поплавок находят значение относительной плотности, а затем с помощью таблицы или графика — состав раствора. На шкалах специальных ареометров (например, для водных растворов этанола, серной и азотной кислоты) нанесены непосредственно значения состава растворов, так как чаще всего необходимо узнать именно состав, а не плотность раствора.

Плотность растворов зависит от температуры. Обычно табличные и графические зависимости между составом растворов и их плотностью приводятся для 20 °С. При той же температуре осуществляется градуировка ареометров.

Молярность раствора — величина, численно равная молярной концентрации растворённого вещества, выраженной в моль/л. Молярная концентрация C — это отношение формульного количества растворённого вещества n (числа молей) к объёму раствора $V_{(P)}$:

$$C = \frac{n}{V_{(P)}}.$$

Единица молярной концентрации в СИ — моль на кубический метр (моль/м³). В химической практике чаще используется единица моль на литр (моль/л).

Пример: молярная концентрация серной кислоты в водном растворе, равная 1 моль/л, означает, что в 1 л такого раствора содержится 1 моль H_2SO_4 .

Молярность раствора записывается числовым значением молярной концентрации растворённого вещества, выраженной в моль/л, с последующей буквой М или словом «молярный».

Примеры: 1 М, или одномолярный раствор; 0,1 М, или децимолярный раствор; 0,01 М, или сантимольярный раствор; 0,001 М, или миллимолярный раствор.

Из определения моля следует, что в 1 л 1 М раствора содержится число формульных единиц вещества, равное числу Авогадро.

Молярная концентрация C и молярная масса M растворённого вещества связаны следующим соотношением:

$$C \text{ (моль / л)} \times M \text{ (г / моль)} = \frac{m \text{ (г)}}{V_{(P)}} \text{ (л)},$$

где m — масса растворённого вещества; $V_{(P)}$ — объём раствора.

Частное в правой части этого соотношения есть массовая концентрация растворённого вещества C . Следовательно,

$$C \text{ (г/л)} = C \text{ (моль/л)} \times M \text{ (г/моль)}.$$

Пример: гидроксид натрия NaOH имеет молярную массу $M = 40,00$ г/моль. В 0,1 М растворе этого вещества массовая концентрация NaOH равна

$$0,1 \text{ (моль/л)} \times 40 \text{ (г/моль)} = 4 \text{ г/л}.$$

Для приготовления такого раствора в мерную колбу вместимостью 1 л вносят 4 г гидроксида натрия, наполняют колбу примерно до половины водой, тщательно перемешивают (до полного растворения) и доводят объём раствора водой до 1 л.

Если в химической реакции, протекающей в растворе, формульные количества реагентов оказываются равными, т. е. равны их эквивалентные числа, то для проведения реакции можно взять равные объёмы растворов этих реагентов с одинаковой молярностью.

Пример: для проведения реакции $\text{HCl} + \text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ необходимо и достаточно взять 25 мл 0,1 М раствора хлороводорода и смешать с 25 мл 0,1 М раствора гидроксида натрия.

Использование определенных объёмов растворов вместо масс реагентов лежит в основе метода аналитической химии, называемого объёмным анализом. Для возможности сравнения объёмов растворов реагентов, имеющих разные эквивалентные числа, вместо молярности используется другой способ выражения состава раствора, называемый нормальностью.

Нормальность раствора — величина, численно равная эквивалентной концентрации растворённого вещества, выраженной в моль/л. Эквивалентная концентрация C_{eq} — это отношение эквивалентного количества растворённого вещества n_{eq} к объёму раствора $V_{(P)}$:

$$C_{eq} = \frac{n_{eq}}{V_{(P)}}.$$

Единица эквивалентной концентрации — моль на кубический метр (моль/м³). В химической практике чаще используется единица моль на литр (моль/л).

Пример: эквивалентная концентрация серной кислоты в водном растворе, равная 1 моль/л, означает, что в 1 л такого раствора содержится 1 моль эквивалентов H₂SO₄.

Нормальность раствора в расчётных формулах обозначается символом N, а числовое значение нормальности принято указывать числовым значением эквивалентной концентрации растворённого вещества (в моль/л) с последующей буквой «н» или словом «нормальный», например, 1 н., или однонормальный раствор.

Примеры: в 1 л 1 н. раствора серной кислоты, используемого для перехода $H_2SO_4 \rightarrow SO_4^{2-}$, содержится $6,02 \cdot 10^{23}$ эквивалентов H₂SO₄, т. е. ½ моля H₂SO₄ (фактор эквивалентности H₂SO₄ равен 1/2). Аналогично 1 л 1 н. раствора перманганат-ионов, применяемого для проведения перехода $MnO_4^- + 5e^- \rightarrow Mn^{2+}$, содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ эквивалентов или 1/5 иона (фактор эквивалентности в данном переходе равен 1/5).

Поскольку эквивалентное и формульное количества вещества связаны отношением

$$n_{eq} = \frac{n}{f_{eq}},$$

то эквивалентную концентрацию растворённого вещества C_{eq} можно представить как отношение молярной концентрации C к фактору эквивалентности f_{eq} этого вещества в данной конкретной реакции:

$$C_{eq} = \frac{C}{f_{eq}}.$$

Следует ещё раз подчеркнуть, что молярность раствора данного вещества определяется методикой приготовления раствора (количеством растворённого вещества и растворителя) и не зависит от реакции, в которой вещество будет участвовать. Наоборот, нормальность раствора зависит от реакции, так как одно и то же вещество в различных реакциях может иметь разные значения эквивалентного числа. Нельзя приготовить раствор вещества заданной нормальности, не зная, в какой реакции вещество будет участвовать, ибо это не даст возможности рассчитать требуемое формульное количество вещества.

Для объёмного анализа важным является следующее положение: равные объёмы растворов одинаковой нормальности содержат равные эквивалентные количества растворённых веществ.

Контрольные вопросы

1. Газ находится при температуре 200 °С. Определите его температуру в К (кельвин).
2. Из приведённых утверждений верным является: а) 1 атм > 760 мм рт. ст.; б) 1 атм = 760 мм рт. ст.; в) 1 атм < 760 мм рт. ст.
3. Рассчитайте массу 1 м³ аммиака при 50 °С и давлении 10 атм.
4. Определите объём 2 кг азота (н. у.).
5. Плотность газа по водороду равна 22. Определите его молярную массу.
6. Определите число молекул в 1 м³ кислорода (н. у.).
7. В 200 мл воды растворили 50 г хлорида натрия. Рассчитайте процентную концентрацию раствора.
8. Определите молярную концентрацию раствора, содержащего 20 г соляной кислоты в 100 мл раствора.
9. Определите молярность 0,1 н. HCl.
10. Более концентрированным является раствор: а) 0,1 М HCl; б) 0,1 % HCl (плотность раствора принять равной 1 г/мл).

4. СЫРЬЕВАЯ БАЗА И ОСНОВНЫЕ ИСТОЧНИКИ ЭНЕРГИИ В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

4.1. Природные, попутные, технологические газы

Углеводородные газы по происхождению можно разбить на три группы.

1. Природный газ — добывается из чисто газовых месторождений.
2. Естественный нефтяной газ, или попутный газ, — смесь углеводородов, выделяющихся из нефти при её добыче.
3. Искусственный нефтяной газ — газ, получающийся при переработке нефти.

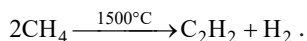
Главные составные части этих газов — метан, этан, пропан, бутаны и пентаны. В них также содержатся небольшие примеси углекислого газа, сероводорода, воды.

Природные горючие газы известны человечеству давно. Упомянул о них в своих записках ещё русский путешественник Афанасий Никитин, совершивший в XV веке путешествие в Индию. Однако практическое использование естественных газов началось только в конце XIX века. Газы использовались как средство нагревания пeregонных кубов. Тогда же начались интенсивные работы по поиску новых газовых месторождений.

Выходы газов чаще всего встречаются в нефтеносных и каменноугольных районах: Кавказ, районы Нижней и Средней Волги до Урала, Северный Урал, Западная Сибирь. Но были разработаны и специальные газовые месторождения. Скопления газов были найдены в районе верхней Камы, в Саратовской области, в Сальских степях, Ставропольском и Краснодарском краях, на Каспийском побережье, в Дагестане и в других районах. На основе этих природных богатств возникла новая отрасль промышленности — газовая индустрия, включающая в себя производство специального оборудования — компрессоров, газодувок, форсунок, запорно-регулирующей аппаратуры, производство специальных высоконапорных труб большого диаметра, разработку методов и способов высококачественной сварки таких труб, проводимой зачастую в экстремальных условиях, разработку способов строительства газопроводов в сложных природных условиях.

Состав газов меняется в зависимости от местонахождения, но главным компонентом является метан CH_4 и его ближайшие гомологи, т. е. предельные (насыщенные) углеводороды.

Метан — бесцветный газ без запаха, плохо растворимый в воде (при 20°C в 100 г воды растворяется 9 мл метана). Горит на воздухе голубоватым пламенем, выделяя 890,31 кДж/моль тепла. С кислородом и воздухом образует взрывчатые смеси (5,2...14 % CH_4). До 700°C метан устойчив. Выше этой температуры он начинает диссоциировать на углерод и водород. Пиролиз метана:



В природе метан встречается везде, где происходит гниение или разложение органических веществ без доступа воздуха, т. е. в анаэробных условиях (например, на дне болот). В более глубоких слоях земли — в каменноугольных пластах, вблизи нефтяных месторождений — метан может накапливаться в колоссальных количествах, собираясь в пустотах и трещинах угольных залегающих. При разработке таких пластов метан выделяется в шахты, что при неосторожности может привести к взрыву.

Природный метан находит использование, главным образом, как дешевое и удобное топливо. Теплотворная способность метана (55252,5 кДж/кг) значительно больше, чем у бензина (43576,5 кДж/кг). Это позволяет использовать его в качестве топлива в двигателях внутреннего сгорания.

4.2. Нефть

Россия обладает большими запасами нефти и газа — основными источниками углеводородов. Начало работам по изучению нефти было положено великими русскими химиками А.М. Бутлеровым и В.В. Марковниковым. Значительный вклад внесли их последователи Зайцев, Вагнер, Коновалов, Фаворский, Лебедев, Зелинский, Наметкин. Российская химическая наука в области нефтепереработки традиционно опережала всех остальных по части разработки новых технологических процессов.

Нефть — маслянистая горючая жидкость чаще всего черного цвета. Как известно, нефть представляет собой сложную смесь очень большого числа индивидуальных веществ. Главная часть — это предельные углеводороды ряда метана (алканы, C_nH_{2n+2}), циклические углеводороды — насыщенные (нафтенy, C_nH_{2n}) и ненасыщенные, в том числе ароматические углеводороды. Кроме того, в состав нефтей входит вода, гетеросоединения — кислород-, азот-, серосодержащие органические вещества. Соотношение между компонентами нефти варьируется в широком диапазоне и зависит от месторождения нефти.

4.3. Каменный уголь

Ископаемый каменный уголь — сложная смесь, состоящая из различных соединений углерода, водорода, кислорода, азота и серы. Он также содержит минеральные вещества, состоящие из соединений кремния, кальция, алюминия, магния, железа и других металлов. Полезной частью угля является его горючая масса. Минеральная часть — это балласт, представляющий интерес только как потенциальный строительный материал.

Элементарный состав и теплотворная способность горючих ископаемых приведены в табл. 7.

Таблица 7

Элементарный состав и теплотворная способность
ископаемых горючих

Вид горючего	Содержание вещества, %					Теплотворная способность, ккал/кг
	Углерод	Водород	Кислород	Азот	Зола	
Торф	53...60	5...6	32...40	2	2...6	4000...5000
Бурый уголь	55...73	4...8	20...35	1	7...38	4000...6200
Каменный уголь	80...90	4...6	10...15	1	8...9	7000...9000
Антрацит	92...97	1...3	1...3	следы	—	9000...9200

Горючая масса — это продукт постепенного разложения растительного сырья, содержащего клетчатку. Такие процессы превращения растений в ископаемые углеродистые материалы протекали в течение длительного времени (от десятков до сотен тысяч лет) и продолжают в настоящее время на дне болот, озер, в недрах земли. Разложение растительных остатков происходит без доступа воздуха (т. е. в анаэробных условиях), часто при участии влаги, повышенных давлении и температуре и проходит через следующие стадии:

- образование торфа;
- образование бурого угля;
- образование мягкого каменного угля;
- образование твёрдого угля — антрацита.

Чем больше возраст угля, тем глубже процесс обугливания и тем больше содержание углерода в том или ином продукте. Углерод присутствует в каменных углях не в свободном виде, а в связи с другими элементами и, по-видимому, образует высокополимерные молекулы. Переход образований типа торфа или молодого бурого угля в каменные угли происходит в особых условиях, без которых молодые образования могут находиться в земле десятки тысяч лет и не дать настоящего угля. Считается, что решающим фактором в процессе превращения растительных остатков в уголь являются микробиологические процессы, которые протекают с участием особого вида грибков и бактерий, выделяющих специальные ферменты, способствующие так называемой гумификации растительных остатков. Температура и давление играют роль ускорителей этих ферментативных процессов. Биохимическая теория происхождения углей получила экспериментальное подтверждение в работах русского химика В.Е. Раковского и других исследователей, которые показали, что процесс обугливания торфа, который в естественных условиях идёт несколько тысячелетий, можно осуществить за несколько месяцев, если, например, обеспечить быстрый рост и размножение специальных грибков в процессе саморазогревания торфа.

4.4. Первичная переработка сырья в органическом синтезе

4.4.1. Некоторые процессы с использованием метана

Очень долго предельные углеводороды применялись для осветительных целей и в качестве топлива. Русский химик М.И. Коновалов внес огромный вклад в дело изучения предельных углеводородов, разработав, в частности, технологию нитрования предельных углеводородов.

Учитывая большие объёмы добычи природного газа, химики разработали способы превращения предельных углеводородов в другие химические вещества. Промышленная переработка как естественных, так и заводских нефтяных газов осуществляется в следующих основных направлениях:

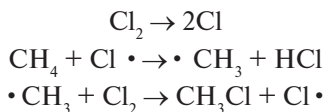
- выделение газового бензина;
- разделение газовых смесей на отдельные фракции;
- химическая переработка газа с целью получения моторного топлива — изомеризация, алкилирование, гидрогенизация, полимеризация и т. д.;
- химическая переработка газа с целью получения различных химических продуктов, принадлежащих к другим классам соединений.

Главнейшие методы переработки метана — галоидирование, нитрование, а также окисление, различные виды разложения молекулы и комбинирование полученных осколков в молекулы новых веществ (конверсия и пиролиз).

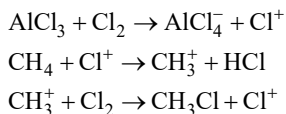
Рассмотрим эти процессы подробнее.

1. При галоидировании метана происходит замещение атомов водорода на галоид. Значительный вклад в изучение этого процесса внесли русские химики В.В. Марковников, Н.Н. Семенов, Д.В. Тищенко и др. При хлорировании метана образуются все четыре продукта в зависимости от стехиометрического отношения реагентов. Процесс может протекать по радикальному и ионному механизму.

При радикальном механизме реакция инициируется облучением света или нагревом. При этом происходят следующие процессы:



По ионному механизму реакция инициируется катализатором — металлами или хлоридами металлов, например хлоридом алюминия AlCl_3 :

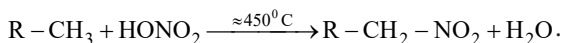


Реакция может осуществляться в газовой и жидкой фазах, т. е. с применением растворителей, каковыми являются сами продукты реакции.

Подбором соответствующих условий (катализатор, соотношение газов, их концентрация и т. д.) удаётся задержать процесс хлорирования на определённой стадии.

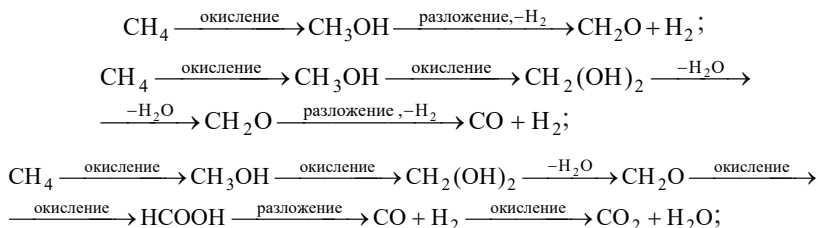
Главным обстоятельством, затрудняющим процесс хлорирования, является выделение большого количества тепла и образование коррозионноактивного агента (HCl), а также хлоролиз высших углеводородов.

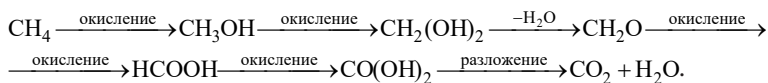
2. Нитрование метана. Значительный вклад внес М.И. Коновалов, который в 1899 г. показал возможность получения нитропроизводных предельных углеводородов нагреванием их с разбавленной азотной кислотой HONO_2 :



Нитропроизводное — нитрометан — растворитель, сырьё для дальнейших превращений. Тетранитрометан $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ — сильное взрывчатое вещество.

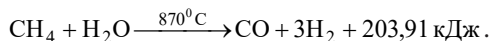
3. Окисление метана приводит к образованию различных кислородосодержащих соединений:



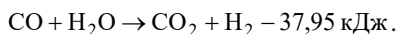


Основные процессы окисления метана с целью получения метанола протекают при температуре около 350 °С над медно-серебряным катализатором при давлении около 100 атм. Окисление метана с целью получения формальдегида проводят при температуре около 500 °С, а в качестве катализаторов применяют фосфаты алюминия, олова или железа.

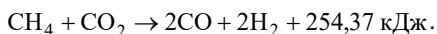
4. Конверсия метана — это процесс полного окисления метана кислородом воздуха, водяным паром или углекислым газом. Этот процесс широко используется для получения водорода из метана. Газ смешивают с паром (водяным) и пропускают над никелевым или кобальтовым катализатором:



В этом случае очень важно вести процесс именно при этой температуре и нужном соотношении реагентов, так как при избытке водяного пара и температуре в интервале от 500 до 700 °С идет окисление СО в СО₂:

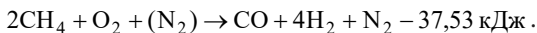


Конверсия метана при помощи углекислоты требует температуры выше 1000 °С, так как эта реакция более эндотермична:



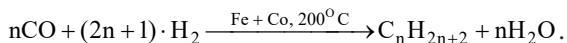
Такой процесс имеет смысл проводить, если метан содержит примесь углекислого газа в значительных количествах.

При окислении метана в недостатке кислорода в присутствии азота на никелевом катализаторе процесс протекает следующим образом:



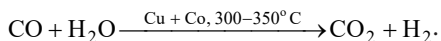
Во всех вышеуказанных процессах получается смесь угарного газа СО и водорода Н₂, которую применяют для следующих процессов:

– синтез алканов (синтез Фишера — Тропша):



При этом образуется смесь углеводородов нормального и разветвлённого строения — «синтин», сырьё для производства горючего;

— для получения чистого водорода смесь освобождают от угарного газа, окисляя его в углекислый газ:



Образовавшийся углекислый газ поглощают раствором извести, этаноламином, водой под давлением.

4.4.2. Процессы нефтепереработки

Сырая нефть как таковая мало используется. Обычно её перерабатывают в другие продукты, которые имеют практическое применение. Поэтому сырую нефть транспортируют танкерами или с помощью трубопроводов к нефтеперерабатывающим заводам. Переработка нефти включает целый ряд физических и химических процессов — фракционную перегонку, крекинг, риформинг, очистку от серы.

Из сырой нефти удаляют песок, грязь, основную массу воды, затем её подвергают простой перегонке, удаляя тем самым растворённые в ней газы.

Затем нефть подвергают первичной перегонке, которая представляет собой термическое разделение нефти на составные части (фракции). В результате нефть разделяется на газовую, легкую, среднюю фракции и мазут. Легкая и средняя фракции подвергаются дальнейшей фракционной перегонке, а мазут — вакуумной разгонке. В результате образуется довольно большое число фракций (табл. 8).

Газовая фракция — неразветвлённые алканы — этан, пропан, бутаны. Эта фракция называется также нефтезаводским (нефтяным) газом. Используют газовую фракцию как газовое топливо или сжигают.

Бензиновая фракция используется для получения различных видов моторного топлива. Представляет собой смесь различных углеводородов, в том числе неразветвлённого и разветвлённого строения. Особенности горения неразветвлённых алканов не идеально соответствуют двигателям внутреннего сгорания. Поэтому бензиновую фракцию часто подвергают так называемому рифор-

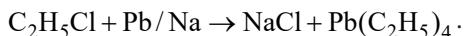
мингу, чтобы увеличить долю разветвлённых алканов за счёт изомеризации неразветвлённых молекул.

Таблица 8

Типичные фракции перегонки нефти

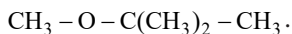
Фракция	Температура кипения, °С	Число атомов углерода в молекуле
Газы	< 40	1...4
Бензин	40...100	4...8
Лигроин (нафта)	80...180	5...12
Керосин	160...250	10...16
Газойль	230...350	14...20
Мазут (смазочное масло и воск)	350...500	20...35
Битум	> 500	> 35

Качество бензина как моторного топлива обычно характеризуется октановым числом. Оно указывает процентное объёмное содержание 2,2,4-триметилпентана (изооктана) в смеси изооктана и гептана, которая обладает такими же детонационными характеристиками горения, как и испытуемый бензин. Плохое моторное топливо имеет октановое число, равное 0, а хорошее — равное 100. Октановое число бензиновой фракции, получаемой из сырой нефти ≤ 60 . Характеристики горения бензина улучшаются, если в него добавлена антидетонационная присадка — тетраэтилсвинец $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$. Тетраэтилсвинец — бесцветная жидкость, получаемая нагреванием хлорэтила со свинцовонатриевым сплавом по схеме:



При горении бензина образуются частицы свинца Pb и оксида двухвалентного свинца PbO. Они замедляют определённые стадии горения бензина и тем самым препятствуют его детонации. Вместе с тетраэтилсвинцом в бензин добавляют 1,2-дибромэтан, который реагирует со свинцом и оксидом двухвалентного свинца, образуя PbBr_2 . Так как бромид свинца (II) — летучее соединение, то он легко удаляется из автомобильного двигателя с выхлопными газами. Однако свинец и некоторые его соединения являются токсичными веществами, поэтому альтернатива применения тетраэтилсвинца —

это введение кислородсодержащих присадок типа эфира, в частности, метилтретбутилового эфира:



Лигроин (нафта) состоит преимущественно из алканов. Большая часть лигроина идёт на риформинг для превращения в бензин, остальное — как сырьё для получения других химических веществ.

Керосин. Керосиновая фракция состоит из алифатических алканов, нафталинов и ароматических углеводородов. Основная часть идёт на горючее для самолетов, другая часть — на получение бензина.

Газойль. Эта фракция известна также под названием соляровой фракции, или дизельного топлива. Используется в основном как горючее для дизельных двигателей. Часть подвергается крекингу для получения нефтезаводского газа и бензина. Кроме того, газойль используется как топливо для печей.

Мазут — нефтяной остаток после удаления всех фракций. Применяется как топливо для печей в промышленности, на электростанциях. Часть мазута подвергается вакуумной разгонке, в результате которой получают смазочные масла и парафиновый воск. Остаток после разгонки мазута — битум, или асфальт.

Процессы получения всех этих фракций — физические, основанные на различии в температурах кипения тех или иных компонентов.

Для более глубокой переработки нефти используются химические процессы. Их можно разделить на два типа: крекинг и риформинг.

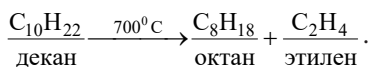
1. Крекинг (расщепление). В этом процессе крупные молекулы высококипящих фракций сырой нефти расщепляются на меньшие молекулы, из которых состоят низкокипящие фракции. Необходимость в крекинге обусловлена потребностью в бензине. В результате крекинга получают также алкены — сырьё для химической промышленности.

Крекинг разделяют на гидрокрекинг, каталитический крекинг и термocreкинг.

Гидрокрекинг. Высококипящие фракции (воски, масла) переводят в низкокипящие (газойль, бензин) при нагревании, высоком давлении в атмосфере водорода, что позволяет получить насыщенные углеводороды.

Каталитический крекинг даёт смесь насыщенных и ненасыщенных продуктов. В качестве катализатора используют алюмосиликаты, процесс проходит при относительно невысокой температуре (~500 °С). Таким путём получают высококачественный бензин и алкены из тяжёлых фракций нефти. Процесс протекает по ионному механизму.

Термический крекинг (пиролиз). Расщепление крупных молекул тяжёлых фракций может быть осуществлено при невысоких температурах (~700 °С). Это и происходит при термическом крекинге. Как и при каталитическом, образуется смесь алканов и алкенов:



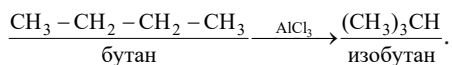
Процесс носит радикальный характер.

Таким образом, процессы крекинга заключаются в расщеплении более крупных молекул на менее крупные.

2. Риформинг. В отличие от процесса крекинга, риформинг приводит к изменению структуры молекул или к их объединению в более крупные. Используют в нефтепереработке для превращения низкокачественной бензиновой фракции сырой нефти в высококачественную фракцию. Кроме этого, риформинг используется для получения сырья нефтехимической промышленности.

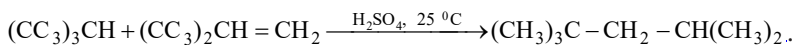
Риформинг, как термический, так и каталитический, подразделяется на изомеризацию, алкилирование, циклизацию и ароматизацию.

Изомеризация. Молекулы одного строения подвергаются перегруппировке с образованием структурного изомера. Такой процесс имеет большое значение для повышения качества бензиновой фракции, полученной после первичной перегонки нефти. Эта фракция содержит много неразветвлённых алканов. Их превращают в изомеры, нагревая фракцию при 20...50 атм до 500...600 °С (термический риформинг). При каталитическом риформинге процесс проводят с применением катализаторов:



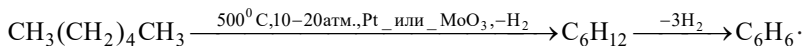
Алкилирование. Образовавшиеся в результате крекинга алканы и алкены соединяются с образованием высококачественных бензи-

нов ($C_2 \div C_4 + C_2 \div C_4$). Процесс идёт при низкой температуре с использованием кислоты:



Реакция идёт по ионному механизму.

Циклизация и ароматизация. Сначала протекает циклизация алканов с последующей ароматизацией образовавшегося циклана:



По сути риформинг такого типа есть один из процессов крекинга (дважды идёт дегидрирование). Такой тип риформинга называют платформингом, каталитическим риформингом или просто риформингом.

4.4.3. Химическая переработка каменного угля

1. Низкотемпературная перегонка угля (швелевание, полукоксование). При этом способе уголь нагревают в специальных печах без доступа воздуха до температуры, равной 500...600 °С. Цель — получение смолы и бензина. Смолы получают больше, чем при коксовании (до 10 % к весу угля). Так как отсутствуют вторичные пиролизические процессы, в смоле содержится больше фенолов, нет бензола, конденсированных ароматических соединений. В ней содержатся алканы и алкены, циклические углеводороды. Отгоняемый бензин близок по составу к нефтяному крекинг-бензину. Кроме бензина, при разгонке смолы получают несколько сортов масел и пек. Выходы газа при этом процессе небольшие и его состав отличается от состава коксового газа (табл. 9).

Таблица 9

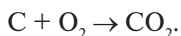
Состав швельгаза и коксового газа

Составные части	Содержание (в объёмных %)	
	в швельгазе	в коксовом газе
Водород	15...20	50...60
Метан	55...65	25...35
Прочие углеводороды	5...8	2...3
Аммиак	—	1,2—1,5

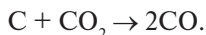
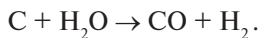
Из 1 т угля получают 50...80 м³ швельгаза и до 10...15 т бензина. Первичная обработка швельгаза сходна с обработкой коксового газа. Твёрдый остаток — полукокс. Используется как топливо, содержит 7...11 % летучих веществ.

2. Газификация углей. Газификацией твёрдого топлива называют искусственное превращение его органической части в горючие газы при помощи воздуха, водяного пара, других газов при высоких температурах. Газификация — удобный способ превращения в горючие газы низких сортов топлива. Газификация осуществляется в аппаратах, называемых газогенераторами.

Смесь воздуха и водяного пара поступает через колосниковую решётку и слой шлака в зону горения, где уголь сгорает, выделяя тепло и давая CO₂:



Затем газы поступают в зону восстановления, где контактируют с раскалённым углем:



Горячие газы далее поступают в зону сухой перегонки, где, соприкасаясь с углем, нагревают его, вызывая процессы термического разложения. Здесь газ обогащается высококалорийными веществами — углеводородами и кислородосодержащей органикой.

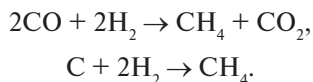
В самой верхней части газы подсушивают поступающее сверху топливо и выводятся наружу — на синтез (спиртов, горючего, аммиака и т. д.). Таким образом, в промышленности получают в больших объёмах «водяной газ».

Современные методы основаны на использовании газогенераторов с «кипящим» слоем частиц угля.

При подаче в газогенератор воды получают «водяной газ», который обладает высокой калорийностью и является ценным сырьём для синтеза органических соединений.

Если в газогенератор подают воздух, получают так называемый «воздушный газ», содержащий примерно 65 % азота, мало водорода. Он обладает низкой калорийностью.

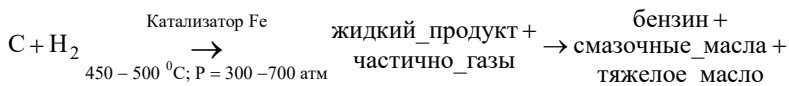
При подаче смеси воздуха и водяного пара получают так называемый «генераторный газ». Он содержит примерно 50 % балласта (N_2 , CO_2), обладает низкой теплотворной способностью (900...1500 ккал/м³) и используется на производстве как топливо. Разработан также способ получения высококалорийного газа из низкосортного твёрдого топлива — газификация угля под давлением. Под давлением 20...25 атм подаётся водяной пар с кислородом. Образуется «водяной газ» ($CO + H_2$), компоненты которого при таком давлении и температуре, равной 700...800 °С, вступают в реакцию между собой и углем:



Так получают высококалорийный газ из состава $CH_4 + CO + H_2$.

3. Подземная газификация угля. Впервые эту идею высказал ещё Д.И. Менделеев. Принцип этого метода заключается в нагревании твёрдого топлива внутри земли, непосредственно на месте его залегания с подведением по трубам воздуха или кислорода. На другом конце обрабатываемого участка по трубам выводятся горючие газы, получившиеся в результате газификации. Преимущества этого способа очевидны: сокращение объёма подземных работ, нет необходимости поднимать на поверхность огромные массы угля и особенно балластных пород, удобство передачи газа на большие расстояния.

4. Гидрогенизация угля. Гидрогенизация угля — это процесс получения из каменного угля жидкого топлива. В основу положен метод получения углеводородов по Бергиусу:



Паста, состоящая из мелких частиц угля, тяжёлого масла и катализатора, подаётся в реактор. Туда же подают водород, он поддерживает нужное давление и температуру. Образуется жидкий продукт и немного газообразного продукта. Жидкие продукты разделяют в ректификационной колонне, выделяя легкую фракцию — бензин, среднюю фракцию — смазочные масла и тяжёлую фракцию — «тяжёлое» масло, которое идёт на приготовление исходной реагентной па-

сты. В жидкие масла переходит 60...65 % органической массы угля, а остальные 35 % обычно превращаются в углеводородные газы, которые могут быть использованы для химических синтезов или в качестве моторного топлива. Промышленное оформление процесса гидрирования твёрдых топлив очень сложно, так как необходимо применение особых сталей и специальных аппаратов из-за высоких давлений и температур и наличие водорода.

Контрольные вопросы

1. Рассчитайте объём воздуха (н. у.), необходимый для сжигания 100 кг каменного угля, содержащего 85 мас. % углерода.
2. Большее количество теплоты выделится при сжигании: а) бурого угля; б) антрацита; в) каменного угля; г) торфа.
3. Что представляет собой нефть?
4. Какие продукты можно получить при термическом и каталитическом крекинге нефти?
5. Для получения водорода из метана используют процесс конверсии. Укажите условия протекания этого процесса и запишите уравнение реакции.
6. Приведите уравнения реакций получения «водяного пара».

5. ПРОМЫШЛЕННАЯ СТЕХИОМЕТРИЯ

Стехиометрия — это раздел химии, исследующий количественные изменения, происходящие при химических реакциях. Термин «стехиометрия», введённый И. Рихтером, происходит от греческих слов «стехион» («элементарный состав») и «мётрео» (измерять). Основные усилия химиков XVIII и XIX вв. были посвящены определению весовых соотношений элементов в веществах, что привело к накоплению современных знаний об атомных массах и к открытию новых элементов.

Стехиометрия имеет фундаментальное значение в современной химии. Она является основой количественного химического анализа. В химической промышленности знание стехиометрии необходимо для правильного ведения технологического процесса, определения выхода химических продуктов и эффективности химических процессов. Стехиометрические методы также позволяют биохимикам проследивать метаболические процессы, протекающие в живых организмах, например, процесс выделения энергии в их клетках.

Количественные законы химии

В химических реакциях одно или несколько веществ изменяют свой состав, давая новые вещества. Вещества, подвергающиеся превращению, называются реагентами, а вновь образующиеся вещества — продуктами. Тогда любая химическая реакция может быть записана в таком виде: Реагенты → Продукты.

В основе всех количественных химических расчётов лежат несколько основных законов химии.

1. Закон сохранения массы (материи) (Ломоносов — Лавуазье, 1756; 1785 гг.). Современная формулировка этого закона такова: «Масса реагентов равна массе продуктов реакции». Общая масса участников реакции остаётся неизменной.

Масса вещества в системе СИ измеряется в килограммах (кг), в химической практике — в миллиграммах (мг), граммах (г), в химической технологии — в тоннах (т).

2. Закон постоянства состава (Пруст): «Химический состав вещества не зависит от способа его получения. Каким бы способом

не было получено вещество, его качественный и количественный состав постоянен».

3. Закон кратных отношений (Дальтон): «Если два элемента образуют несколько соединений, то массы одного элемента, приходящиеся на одну и ту же массу атомов другого элемента, относятся между собой как небольшие целые числа».

Эти законы послужили основой для развития химии как количественной науки. В химических лабораториях, в химической промышленности обычно имеют дело с макроколичествами веществ, каждое из которых состоит из множества простых химических частиц (атомов, ионов, молекул).

Количественную связь между макро- и микрообластью химии устанавливает понятие «количество вещества» — это физико-химическая величина, характеризующая макропорцию вещества. Единица количества вещества — моль.

Моль — это количество вещества, содержащее столько же структурных единиц, сколько их содержится в 12 г изотопа C^{12} .

Структурная единица — это атом, молекула, ион, электрон и т. д.

В 1 моле любого вещества содержится $6,02 \cdot 10^{23}$ структурных единиц. Например, 1 моль алюминия содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ атомов алюминия, и в 1 моле серной кислоты содержится $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул H_2SO_4 .

Молярная масса вещества — это отношение массы некоторой порции вещества к количеству вещества в этой порции:

$$M = \frac{m}{n},$$

где M — молярная масса вещества, г/моль; m — масса вещества, г; n — количество вещества, моль.

Численно молярная масса простого одноатомного вещества совпадает с относительной атомной массой элемента, а соединения — с его относительной молекулярной массой.

Например:

Наименование вещества	Атомная масса	Молярная масса
1 моль Al	27,00	27 г/моль
1 моль H_2SO_4	98,00	98 г/моль

В технических расчётах применяют укрупнённые единицы измерения массы — килограмм (кг), тонна (т); объёма — кубический метр (м³). Количество вещества можно выразить в киломолях (кмоль), соответственно, молярную массу — в кг/кмоль.

Состав гомогенной газовой смеси выражают в объёмных процентах (об. %), а также в мольных долях каждого компонента данной смеси. Мольная доля компонента *A* в смеси газов, состоящей из компонентов *A* и *B*, определяется выражением:

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B},$$

где n_A — число молей компонента *A*; n_B — число молей компонента *B*; X_A — мольная доля компонента *A*.

Для промышленных процессов очень важен выход реакции.

Масса продуктов, образующихся в ходе реакции, называется выходом.

Теоретический выход — выход продукта, вычисленный на основе уравнения реакции.

Фактический выход — действительный выход, полученный в эксперименте или в промышленном процессе.

Когда фактический выход равен теоретическому, говорят, что реакция имеет количественный выход. Реакцию, протекающую с количественным выходом, называют стехиометрическим процессом. К таким реакциям относятся многие ионные процессы (реакции нейтрализации, осаждения). Однако чаще всего реакции, особенно органические, не имеют количественного выхода. Их принято характеризовать относительным выходом.

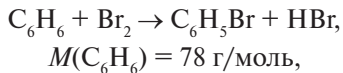
$$\text{Относительный выход} = \frac{\text{Фактический выход}}{\text{Теоретический выход}} \times 100 \%$$

Относительный выход служит мерой эффективности реакции. Так, реакции, протекающие с количественным выходом, имеют 100%-ную эффективность.

Для повышения относительного выхода обычно используют избыточное количество одного или нескольких реагентов. В этом случае теоретический выход вычисляют по количеству того реагента, который не используется в избытке. Такой реагент называют лимитирующим.

Пример: бромбензол можно получить по реакции бензола с избыточным количеством брома в присутствии FeCl_3 . В одном из экспериментов 23,0 г бромбензола было получено из 20,0 г бензола. Вычислим относительный выход этой реакции.

Решение:



тогда

$$n(\text{C}_6\text{H}_6) = m/M = 20/78 = 0,256 \text{ моль}.$$

При 100%-ной эффективности реакции из 1 моля C_6H_6 должно получиться 1 моль $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$.

Значит, теоретический выход 0,256 моля $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, т. к.

$$M(\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}) = 157 \text{ г моль}.$$

Тогда:

$$\text{теоретический выход} = (0,256 \text{ моль}) \times 157 = 40,2 \text{ г};$$

$$\text{относительный выход} = 23,0/40,2 \times 100 \% = 57,2 \%.$$

Отправной пункт при рассмотрении эффективности любого химического процесса — его стехиометрия. Теоретически суммарная масса продуктов химического процесса должна быть равна суммарной массе реагентов, используемых в процессе, однако на практике это далеко не так. Указанное требование известно как баланс масс или материальный баланс. Оно вытекает непосредственно из закона сохранения материи.

На практике в любом процессе приходится использовать один или несколько реагентов в избыточном количестве. Кроме того, могут образовываться побочные продукты. Поэтому в промышленности термин «баланс масс» означает равенство количества реагентов суммарной массе всех образовавшихся целевых и побочных продуктов, а также неиспользованных реагентов и растворителей в конце процесса.

Следует различать теоретический баланс масс и фактический баланс масс.

Теоретический баланс масс включает предсказываемый выход целевого продукта. Он основан на вычислениях или эксперимен-

тальных данных, полученных в лабораториях. Во многих процессах фактический баланс масс отличается от теоретического из-за неизбежных (или преодолимых) потерь материалов.

В промышленности вместо понятия «реагент» используют термины «сырьё», «исходные материалы». Чтобы какой-либо процесс был экономически оправдан, необходимо достичь оптимального выхода продукта. Оптимальный выход необязательно должен совпадать с теоретическим выходом, так как достижение последнего может, например, потребовать значительного расхода дорогостоящего компонента или слишком длительного проведения процесса, что приводит к снижению экономической эффективности производства. Во многих технологических процессах оптимальный выход целевого продукта соответствует использованию лишь некоторой части исходных материалов.

Фактический выход каждого конкретного процесса может зависеть от целого ряда факторов: температуры, давления, скорости перемешивания, наличия катализаторов, чистоты сырья, эффективности процедур извлечения продуктов.

Контрольные вопросы

1. Определите количество H_2SO_4 (кмоль), содержащееся в 100 кг.
2. Синтез аммиака описывают реакцией $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$. Определите объёмы азота и водорода для получения 200 м³ аммиака (н. у.).
3. Рассчитайте относительный выход реакции $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$, проведённой в промышленных условиях, если из 100 м³ азота и 300 м³ водорода получено 160 м³ аммиака.
4. Рассчитайте массу железа, которую можно получить из 3 т руды, содержащей 92 мас. % Fe_3O_4 .
5. Теоретический выход реакции составляет 100 г вещества А. В опыте получено 80 г этого вещества. Рассчитайте относительный выход реакции.

6. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОПЕРАЦИИ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ И ИХ АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ

6.1. Подготовка сырья

Сырьё поступает на производство в твёрдом, жидком и газообразном состояниях. Обычно оно освобождается от примесей, которые могут повлиять на выход продукта. Такими примесями являются пустая порода в рудных и нерудных материалах, влага, пыль, посторонние включения механического характера, посторонние газы.

Приёмы очистки твёрдых, жидких и газообразных веществ разнообразны.

Для очистки твёрдого сырья используют:

- разность удельных весов сырья и пустой породы (такая очистка проводится в токе воды или воздуха, в тяжёлых жидкостях и суспензиях и т. д.);
- различие формы и размеров кусков сырья и пустой породы и коэффициента трения этих тел (грохочение, сита);
- флотацию — избирательное смачивание водой частиц сырья и пустой породы при помощи добавочных веществ, называемых флотореагентами;
- удаление влаги механическими способами (центрифугирование, прессование, отжим) или тепловыми способами (сушка в сушильных аппаратах горячим воздухом, газами). Процесс ускоряется при создании вакуума.

Для очистки жидкостей от твёрдых частиц используют отстаивание и фильтрацию (удаление твёрдых частиц) или центрифугирование.

Осушку жидкостей осуществляют:

- введением химических осушителей (KOH , CaCl_2 , MgSO_4 , P_2O_5 , Al_2O_3 , силикагель), взаимодействующих с водой;
- отгонкой воды в виде азеотропных смесей;
- использованием специальных ультрафильтрационных мембран.

Очистка от растворённых ионных соединений происходит:

- при пропускании через специальные ионные смеси (катионит, анионит);
- при использовании специальных обратноосмотических фильтрующих мембран и электродиализных фильтрующих мембран.

При очистке газов необходимо удаление твёрдых частиц, которое осуществляют пропусканием газа через фильтрующую перегородку, через электрическое поле высокого напряжения, использованием центробежной силы, пропусканием газа через слой жидкости (барботаж).

Для осушки газов используют вымораживание или пропускание через твёрдые осушители (Al_2O_3 , цеолиты — природные и синтетические и т. д.).

Очистка газов от вредных примесей (например, от H_2S), осуществляется методом абсорбции, т. е. пропусканием газа через аппарат колонного типа (скруббер), заполненный инертной твёрдой насадкой, или адсорбции, т. е. пропусканием через колонну с твёрдым адсорбентом (Al_2O_3 , активированный уголь).

Очищенные таким образом сырьевые материалы в определённой дозировке направляются в реакционные аппараты и реакторы.

Дозировка твёрдых осушителей осуществляется при помощи автоматических весов. Жидкости дозируют по весу или, чаще, по объёму (мерники). Газ дозируют с использованием различных приборов (ротаметров, трубок Вентури, газовых часов и т. д.).

6.2. Методы разделения реакционных смесей и очистки полученных веществ

6.2.1. Выделение и очистка твёрдых веществ

Для разделения твёрдых веществ могут быть применены рассмотренные нами ранее методы обогащения (по разности удельных весов, по различной степени смачивания поверхности флотореагентом и пр.).

Разделение твёрдых веществ от жидкости производится:

- а) отстаиванием;
- б) кристаллизацией;
- в) центрифугированием;
- г) фильтрацией.

Рассмотрим эти методы.

Принцип отстаивания не нуждается в особых разъяснениях.

Метод кристаллизации основывается на различной растворимости веществ в специально подобранных растворителях или смеси растворителей. Этот специфический метод имеет две стороны.

Кристаллизация может быть использована просто для выделения полученного вещества из раствора. Эта цель достигается понижением растворимости вещества: либо охлаждением раствора, либо упариванием раствора и, таким образом, повышением концентрации вещества до критической, при которой образуется так называемый насыщенный раствор, либо введением в раствор ещё одного растворителя, в котором выделяемое нами вещество плохо растворимо. Во всех этих случаях избыток растворённого вещества выделяется из раствора в виде кристаллов. Почему это происходит?

Известно, что растворимость веществ зависит от температуры. Понижая температуру раствора, мы доводим концентрацию вещества до критической, и избыток его (при новой, пониженной температуре) начинает выделяться в виде кристаллов. Во втором случае, при упарке раствора, мы повышаем концентрацию вещества (из-за испарения растворителя) также до критической, и при охлаждении раствора (или без охлаждения) вещество выделяется в кристаллическом виде. В случае введения растворителя, ограниченно растворяющего наше вещество, казалось бы, концентрация вещества в растворе уменьшается. Но растворимость снижается ещё больше и происходит так называемое в этом случае «высаливание» — выделение кристаллов вещества.

Кристаллизация применяется для очистки уже выделенных кристаллов от микропримесей. В процессе образования кристалла в него могут «захватываться» посторонние молекулы, т. е. входить в сам кристалл либо адсорбироваться на поверхности кристалла. В этом случае применяют перекристаллизацию из подходящего растворителя или используют принцип дробной кристаллизации, когда разделяемые вещества выкристаллизовываются из данного растворителя раздельно при разных температурах.

Обычно кристаллизация проводится в аппаратах периодического или непрерывного действия. Растворитель удаляют упариванием и применением вакуума.

Центрифугированием отделяют от жидкости выделившееся твёрдое вещество. Воздействием на твёрдые кристаллы центробежной силы в специальных аппаратах непрерывного или периодического действия — центрифугах и промышленных сепараторах — достигается их разрушение.

Фильтрация — это пропускание раствора вместе с осадком через некую пористую перегородку. Размер пор подбирается таким образом, чтобы вся жидкость проходила, а кристаллы задерживались. В качестве фильтрующего материала могут использоваться зернистые вещества (песок обычный или кварцевый, уголь, мелкий гравий и т. д.), специальные ткани (бязь, бельтинг), полимерные мембраны, металлические сетки.

Конструкции фильтров многообразны и зависят как от свойств фильтрующего материала, так и формы осадка. Фильтры бывают периодического и непрерывного действия, они работают чаще всего под повышенным давлением или под вакуумом.

6.2.2. Разделение жидких веществ

Главные методы разделения жидких веществ — это перегонка, ректификация, хемосорбция.

Перегонка основана на различии упругостей ($P_{\text{нас}}$) паров составных частей жидких смесей. Перегонка может осуществляться под атмосферным давлением, под вакуумом, с водяным паром. Применение разрежения или введение в перегонный куб водяного пара позволяет перегонять жидкости при температурах более низких, чем они кипят при атмосферном давлении. Перегонка в вакууме применяется тогда, когда температура кипения жидкости достаточно высока. При такой температуре, а также если перегоняемая жидкость разлагается при температуре кипения, осуществить перегонку технически затруднительно. В этих случаях ведут перегонку под вакуумом. При этом (т. е. при более слабом нагревании) упругость пара перегоняемой жидкости быстрее достигает пониженного внешнего давления (точки кипения).

Перегонке с водяным паром подвергают обычно жидкости, не смешивающиеся с водой. В этом случае пары жидкости уходят с во-

дяным паром при температуре около 100 °С в количествах, пропорциональных парциальным упругостям их паров.

Ректификация применяется для выделения веществ в более чистом виде и проводится в ректификационных колоннах. Здесь совмещаются два процесса — испарение и конденсация. В колонне на определённых расстояниях друг от друга укреплены перегородки («тарелки»), на которых находится жидкость, через которую барботируют поступающие снизу пары перегоняющейся жидкости.

Процессы хемосорбции заключаются во введении в разделяемую смесь жидкостей третьего, обычно жидкого, агента, способного каким-либо образом связываться с одним из компонентов разделяемой смеси. Такой метод применяется, например, при выделении дивинила из смеси с бутиленами. Дивинил при взаимодействии с аммиачным раствором солей закиси меди образует комплексные соединения. При последующем нагревании эти соединения распадаются с выделением чистого дивинила.

При очистке жидкостей от примесей применяют методы химического связывания нежелательных примесей. Так, кислые примеси нефтяных и других масел, сырого бензола отмываются щелочами, а примеси основного характера — кислотами. Кроме того, очистка жидкостей может осуществляться адсорбцией на твёрдых частицах. О ней уже говорилось ранее.

6.2.3. Разделение и очистка газовых смесей

Основные методы разделения и очистки газовых смесей мы рассматривали, когда говорили о подготовке газообразного сырья:

- абсорбция (поглощение газов жидким абсорбентом). Абсорбция идёт лучше при повышенном давлении и пониженной температуре, а десорбция (выделение поглощённого газа) — при пониженном давлении и повышенной температуре;

- адсорбция (поглощение газов твёрдым адсорбентом). В качестве адсорбентов используют гранулы активированного угля, угольное волокно или ткань, специальные полимерные материалы;

- метод глубокого охлаждения, при котором смесь газов подвергается сильному охлаждению и сжатию. При этом фракционно конденсируются сначала более тяжёлые, а затем более лёгкие газы. Из

полученных отдельных фракций ректификацией выделяют чистые газовые компоненты. Метод глубокого охлаждения весьма сложен и предъявляет особые требования к аппаратуре и составу газа, который должен быть освобождён от воды и углекислого газа (при охлаждении они закупорят трубопроводы), от сероводорода (вызывает коррозию), от ацетилена (создаёт опасность взрыва).

6.3. Классификация технологических процессов

Современная химическая промышленность характеризуется исключительным разнообразием технологических процессов. Провести чёткую классификацию этих процессов очень сложно, поэтому любая классификация всегда довольно условна. Примерное объединение процессов в определённые группы осуществляется на основе разных признаков:

- по сырью (технология угля, нефти, газа и т. п.);
- по готовой продукции (технология красок, пластмасс, топлив и т. п.);
- по агрегатному состоянию веществ (технология твёрдых, жидких, газообразных веществ);
- по основным законам, которые характеризуют процессы (тепловые, гидродинамические, диффузионные);
- по методам обработки (термические, физико-химические, каталитические и т. д.).

В то же время многие химико-технологические процессы имеют ряд общих для них признаков. Так, они могут быть периодически, непрерывными и полунепрерывными.

Периодические, например, коксование угля. Через 12–16 ч. из каждой коксовой камеры выгружается кокс, после чего в неё снова загружается уголь.

Непрерывные. Основная масса процессов в химической промышленности не прекращается: работа аппаратов, загрузка сырья и выгрузка продукции идут непрерывно, круглосуточно. Такой режим работы — наиболее экономный, позволяет автоматизировать процессы и обеспечивает однородный состав продуктов реакции.

В полунепрерывных процессах часть аппаратов, связанных между собой, действуют периодически, а другая часть — непрерывно.

Так, на коксохимическом производстве коксование угля — процесс периодический, но улавливание выделяющихся из коксовых печей летучих продуктов (газы, пары бензола и т. д.) идёт непрерывно.

По движению веществ, участвующих в технологическом процессе, различают прямоточные, противоточные, циркуляционные процессы.

Прямоток — реагенты смешиваются до входа в реактор или поступают туда параллельно. Пример: получение ацетальдегида из ацетилена и воды (оба поступают в нижнюю часть реактора).

Противоток — реагенты поступают навстречу друг другу (абсорбция, ректификация).

Циклические процессы — непрореагировавшее вещество вновь возвращается в процесс вместе с новой порцией свежего сырья. Например, ацетилен не прореагировавший вновь возвращается в реактор (получение ацетальдегида).

Современные технологические процессы обязательно сопровождаются процессами утилизации тепла и отходов. Утилизация тепла приводит к экономии энергоресурсов и удешевлению в конечном итоге целевого продукта. Утилизация отходов — к удешевлению продукта (экономический эффект) и решению экологических проблем.

6.4. Реакторы и принцип их устройства

Химические реакции осуществляются в специальных аппаратах, называемых реакторами. Устройство этих аппаратов должно обеспечивать не только переработку исходного материала в полупродукт, но и удобство осуществления необходимых для проведения процесса условий: температуры, давления, теплообмена, применения катализаторов и т. д.

Простейший реактор — цилиндрический сосуд с люками и штуцерами (патрубок с фланцем, служащий для присоединения к другому аппарату или трубопроводу) для подвода сырья и отвода продуктов реакции (рис. 1, 2).

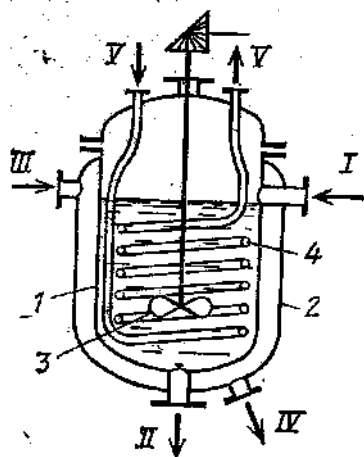


Рис. 1. Аппарат для проведения периодического процесса: 1 — корпус; 2 — паровая рубашка; 3 — мешалка; 4 — змеевик; I — исходный материал; II — готовый продукт; III — пар; IV — конденсат; V — охлаждающая вода

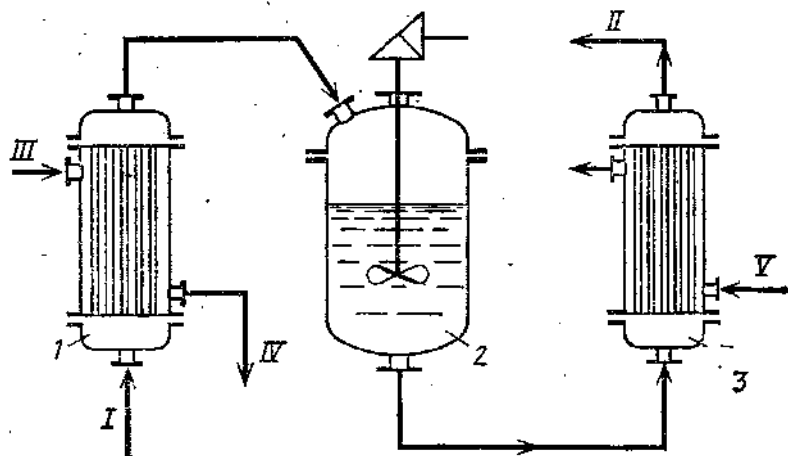


Рис. 2. Схема установки для осуществления непрерывного процесса: 1 — теплообменник-нагреватель; 2 — аппарат с мешалкой; 3 — теплообменник-холодильник; I — исходный материал; II — готовый продукт; III — пар; IV — конденсат; V — охлаждающая вода

В зависимости от агрессивности среды реакторы изготавливают из различных материалов, стойких к воздействию данных сред. Эта стойкость обеспечивается:

- свойствами самого материала, например, реакторы изготавливают из высоколегированных сталей, так называемой «нержавейки», или из титана — для работы в высокоагрессивных средах;

- применением специальных защитных покрытий внутри реактора — свинца и других цветных металлов, пластмасс, кислотоупорной керамики, эмалей (эмалированные реакторы), резины (гуммирование). Эмалированные аппараты используют при работе с кислотами — соляной, серной, азотной, уксусной, лимонной, щавелевой. Корпус реактора в этих случаях, как правило, выполнен из обычной углеродистой стали.

В случае применения высоких температур стенки реактора покрывают теплоизоляцией. Обычно это стекловата или асбест. Если давление не превышает 80 атм, то реакторы могут быть сварными, при больших давлениях — цельными (коваными или литыми).

Конструкции реакторов сильно различаются в зависимости от следующих факторов:

- 1) сырья, для которого они предназначены;
- 2) наличия или отсутствия катализаторов.

Например, реакторы для жидких систем часто изготавливают в виде высоких стальных колонн. Для газовых систем такие колонны бывают ещё больше. Внутри колонн часто устанавливают приспособления для удержания катализатора: решётки, пластины, трубки, специальные полки.

6.5. Перемешивание и растворение

Вещества, введённые в реактор, независимо от их агрегатного состояния должны быть перемешаны. Перемешивание способствует сближению частиц веществ и протеканию реакции с большей скоростью. Перемешивание сырья может проводиться до подачи его в реактор или в самом реакторе с помощью специальных перемешивающих устройств.

В результате перемешивания могут быть получены:

- смеси веществ;
- дисперсная система (суспензия, эмульсия, пена);
- раствор;
- новые вещества — результат химической реакции.

Перемешивание применяется также при растворении солей, разведении растворов, эмульгировании, экстрагировании, промывании.

Применяемое в этих случаях перемешивание механической мешалкой в последние годы заменяется весьма эффективным способом перемешивания, основанным на использовании ультразвука. Этот метод реализуется в двух вариантах:

1) использование гидродинамического метода создания ультразвуковых колебаний в движущейся струе жидкости. Для этого используют так называемое сопло Лаваля;

2) использование специальных излучателей (магнитострикционных или пьезокерамических) для создания ультразвуковых колебаний в жидкой среде в стационарных условиях.

Выбор метода перемешивания, конструкции смесителя и другой применяемой аппаратуры зависит в основном от агрегатного состояния реагирующих веществ и характера их взаимодействия. В химической промышленности чаще всего имеют дело с перемешиванием газов, жидкостей, твёрдых тел и их смесей. Рассмотрим эти случаи.

1. Газ + газ (гомогенная система). Легче всего перемешиваются газы. Подача двух газов в одном направлении в трубе — по типу сопла Лаваля или водоструйного насоса — уже перемешивание и весьма эффективное. Применяют:

- струйные смесители — действие основано на столкновении двух струй газов;
- инжекторно-сопловые смесители — по типу сопла Лаваля, или водоструйного насоса;
- колонны или реакторы с перегородками или разнообразной насадкой — газы поступают снизу и, двигаясь вверх, проходят вокруг перегородок, благодаря чему создаются завихрения, ускоряющие перемешивание.

2. Газ + жидкость (гетерогенная система):

- перемешивание осуществляется в абсорберах или скрубберах;
- инжекторно-сопловые смесители — по типу водоструйного насоса;

— барботаж газа через слой жидкости — эффективное смешивание в этом случае достигается, если газ диспергируется в жидкости в виде мельчайших пузырьков, что увеличивает поверхность контакта двух фаз. Для такого диспергирования газов применяют специальные полимерные мембраны. Пример такого процесса — удаление ионов железа из питьевой воды аэрацией (диспергирование воздуха через пористые полипропиленовые трубы).

3. Жидкость + жидкость (гомогенная система):

- использование различных механических мешалок (лопастных, рамных, якорных, турбинных и др.). Можно регулировать скорость вращения и, следовательно, интенсивность смешивания;
- использование ультразвуковых систем (гидродинамического или излучательного типов);
- барботаж инертного газа (чаще всего азота) через смесь жидкостей;
- циркуляция смеси с помощью циркуляционного насоса.

4. Твёрдое + твёрдое (гетерогенная система):

Смешение твёрдых реагентов обычно сопряжено с их измельчением, так как в этом случае осуществляется их максимальное смешивание. Для этой цели употребляются смесители различных типов:

- шнековый (типа мясорубки);
- вращающиеся барабаны с шарами (металлическими или керамическими) или без них;
- мельницы и другие измельчающие устройства (валыцы).

6.6. Нагревание и охлаждение

Повышение температуры является одним из наиболее мощных средств ускорения реакции. Как известно, зависимость скорости большинства реакций от температуры выражается уравнением Аррениуса:

$$k = k_0 e^{\frac{E_a}{RT}},$$

где k — константа скорости реакции; k_0 — предэкспоненциальный множитель (учитывает эффективное число столкновений молекул для данной реакции); e — основание натурального логарифма; E_a —

энергия активации; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Казалось бы, для достижения большой скорости процесса его надо проводить при максимально возможной температуре. Однако увеличение температуры приводит к развитию побочных реакций или деструкции продуктов реакции, поэтому процесс проводят не при максимальной, а при оптимальной для данных условий температуре. Вопрос о создании оптимальных температурных условий тесно связан с тепловым эффектом реакции.

Реакции экзотермические протекают с выделением тепла (например, реакция хлорирования). В этом случае необходим контроль за количеством поступающих в реактор реагентов. Выделяющееся тепло используется для поддержания нужной температуры.

При эндотермических процессах (например, дегидрировании бутана) необходимо подводить тепло в реакционную зону.

Способы нагревания реакционных смесей:

- водяным паром различного давления;
- топочными газами;
- горячими термоустойчивыми жидкостями (например, смесью дифенила и дифенилового эфира);
- электрическим током.

Для отвода избыточного тепла аппарат необходимо охлаждать. Для этого используют:

- аммиачно-рассольные установки (дают температуру до $-30...-50\text{ }^{\circ}\text{C}$);
- этаново-аммиачные установки (дают температуру до $-95\text{ }^{\circ}\text{C}$);
- специальные холодильные газорасширительные установки, позволяющие получать ещё более низкие температуры.

Передача тепла может быть произведена через стенку аппарата или прямым смешением теплоносителя с реакционной массой (если он инертен в химическом отношении). В первом случае используются особые аппараты — теплообменники (рис. 3).

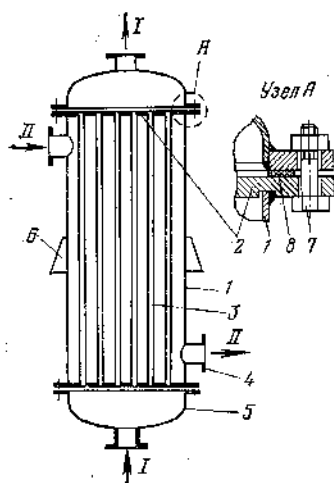


Рис. 3. Вертикальный кожухотрубчатый теплообменник с неподвижными трубными решётками: 1 — кожух; 2 — трубная решётка; 3 — трубка; 4 — патрубок; 5 — днище; 6 — опорная лапа; 7 — болт; 8 — прокладка; I, II — теплоносители

Теплообменники часто используют для утилизации тепла, когда подаваемое в реактор сырьё подогревается в теплообменнике за счёт проходящих по межтрубному пространству продуктов реакции, которые при этом охлаждаются. Кроме того, горячие продукты реакции могут использоваться в таких теплообменниках для получения водяного пара, так называемого вторичного пара. Такой теплообменник в этом случае называется котлом-утилизатором.

Для нагрева воздуха или паров используют теплообменники с ребристыми поверхностями (например, калорифер). В этом случае также возможна утилизация тепла, т. е. использование горячих продуктов для нагревания газовых сред. Такая утилизация значительно экономит расход топлива и воды.

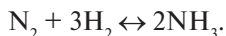
Температура процесса должна строго контролироваться, поэтому в реактор обычно вваривается специальная трубка («карман»), куда помещается термопара. Термопара состоит из двух проволок различных металлов или сплавов. Они спаяны между собой в одной точке, а их свободные концы присоединены к милливольтметру. При нагреве спая возникает электродвижущая сила, величина которой зависит от температуры.

Подобные датчики температур связаны электрической цепью с устройствами — регуляторами температуры, которые автоматически поддерживают заданную температуру.

6.7. Давление и разрежение

Давление — существенный фактор при проведении процессов. Влияние давления на протекание реакции:

1. Если реакция протекает так, что продукты реакции занимают меньший объём по сравнению с исходными веществами, то увеличение давления приводит к смещению равновесия в сторону увеличения выхода продуктов реакции. Пример — синтез аммиака (до реакции было 4 объёма газа, а после реакции — 2 объёма):



2. Процессы абсорбции эффективны при повышении давления, так как поглощение газа увеличивается при увеличении давления.

3. Увеличение давления даёт возможность проводить реакции между жидкими реагентами при температуре, большей температуры кипения этих жидкостей, что увеличивает скорость реакции.

4. Увеличение давления при работе с газами позволяет намного снизить объём реактора и сопутствующих аппаратов.

5. От давления зависят свойства конечного продукта (пример — полиэтилен высокого и низкого давления).

Повышенное давление предъявляет особые требования к материалу, форме реактора, которые должны обеспечивать механическую прочность, герметичность и безопасность при эксплуатации. В химической промышленности существует система мер проверок, контроля и испытаний аппаратов, работающих под давлением.

Для сжатия и перемещения газов служат компрессоры, дающие при необходимости давление до 1000 атм, газодувки — до 3 атм, вентиляторы — до 1,1 атм.

Некоторые процессы лучше идут при разрежении. Области использования разрежения:

- дистилляция (приводит к снижению температуры кипения);
- сушка (происходит ускорение процесса);

- выпаривание;
- фильтрация.

Для разрежения используют вакуум-насосы, пароежекционные установки, газодувки и вентиляторы.

Для измерения и контроля давления и разрежения используют специальные приборы — манометры и вакуумметры. Современные датчики давления служат не только для измерения давления, но и для регулирования, т. е. поддержания заданного давления.

6.8. Использование катализаторов

Большая часть реакционных процессов в химической промышленности протекает с использованием катализаторов.

Катализаторы могут представлять собой индивидуальные твёрдые, жидкие, газообразные вещества, а также их смеси.

Катализ разделяют на два класса: гомогенный и гетерогенный.

В первом случае катализатор и реагирующие вещества находятся в одной фазе (газовой или жидкой), во втором случае — в разных фазах, при этом в твёрдой фазе — чаще всего катализатор.

Рассмотрим общие приёмы использования катализаторов в химической промышленности. Основные требования к применению катализатора:

- обеспечить соприкосновение реагентов с наибольшей поверхностью катализатора;
- найти оптимальные условия для долговечной работы катализатора (оптимальная температура, невозможность его отравления или загрязнения поверхности и т. д.);
- создать удобную систему регенерации катализатора.

Если все три условия соблюдены, катализатор работает десятки лет без смены.

Использование твёрдых катализаторов может идти по следующим вариантам:

- катализатор помещают в реактор, и там он неподвижно лежит на решетках;
- катализатор перемещается вместе с полками;

— катализатор находится в реакторе в мелкораздробленном состоянии (почти пыль) во взвешенном слое (псевдосжиженный слой, кипящий слой).

В первом случае, когда катализатор неподвижен, есть недостатки: чистая смена рабочего цикла и регенерация катализатора, затруднения в подводе и отводе тепла в зоне реакции, сложность в конструкции реакторов.

Во втором случае используются два аппарата: контактный (реактор) и регенератор. Катализатор непрерывно перемещается с помощью механических устройств по контактному аппарату, переходит из него в регенератор и возвращается вновь в контактный аппарат. В этом случае конструкция аппарата упрощается, облегчается регулирование процесса.

В третьем случае (самом лучшем) мелкие частицы катализатора в реакторе находятся во взвешенном состоянии, которое поддерживается потоком реакционных газов. Вся смесь приобретает свойства кипящей жидкости, поэтому такой процесс раньше назывался флюидным процессом, а в настоящее время называется процессом в псевдосжиженном или в кипящем слое. Мелкие частицы катализатора движутся вместе с газами по реактору снизу вверх. Преимущества этого способа:

- высокая развитая поверхность катализатора, которая омывается газом со всех сторон равномерно;
- процесс непрерывен, так как катализатор легко выводится из сферы реакции, регенерируется и снова возвращается в цикл;
- достигается идеальное перемешивание реагирующих газов между собой и с катализатором;
- резко улучшается теплопередача, катализатор быстро обменивается теплом с газами, чем достигается равномерность их обогрева.

Контрольные вопросы

1. Какие методы применяют для отделения жидкостей от твёрдых веществ? Какой метод лучше применить для выделения кристаллического сульфата меди (II) из раствора?
2. Чем отличается простая перегонка от ректификации? Какой процесс позволяет получить более чистые вещества?
3. Воздух загрязнён токсичными примесями. Какой метод используют для его очистки?
4. Какие технологические процессы наиболее экономичны: непрерывные, полунепрерывные, периодические. Дайте обоснованный ответ.
5. Как называют аппараты, в которых проводят химико-технологические процессы?
6. Как влияет давление на процесс синтеза аммиака $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$? Обоснуйте ответ.
7. Приведите примеры применения катализаторов в химической технологии. Отметьте катализ гомогенный и гетерогенный.

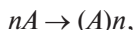
7. ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ (ВМС)

Синтез высокомолекулярных соединений, т. е. соединений с большим молекулярным весом, является одним из основных направлений в современной химической науке и промышленности. Общеизвестно огромное значение этих соединений в нашей жизни. Они позволяют получать каучук и резину, пластмассы, искусственные волокна, смолы, лаки и краски, специальные масла. В разработке методов исследования и получения ВМС выдающаяся роль принадлежит русским химикам. Еще в 1859 г. А.М. Бутлеров получил полимер формальдегида, а в 1873 г. исследовал реакцию полимеризации изобутилена. Этими работами Бутлеров, по выражению академика А.Е. Арбузова, «открыл дверь в область высокомолекулярных соединений». ВМС получают двумя основными методами:

- 1) полимеризации и сополимеризации;
- 2) поликонденсации.

7.1. Метод полимеризации

Полимеризацией называют реакции соединения между собой большого числа молекул одного и того же вещества или разных веществ в одну большую молекулу. Реакцию соединения молекул различных веществ называют сополимеризацией. В самом общем виде уравнение реакции полимеризации можно представить следующим образом:



где A — молекула мономера; n — количество соединившихся молекул, т. е. степень полимеризации.

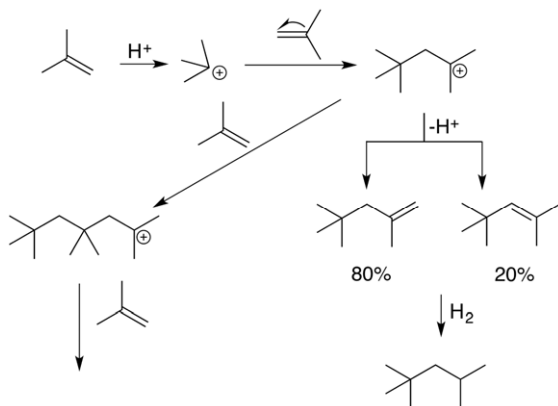
Коротко можно сказать, что полимеризация — образование полимера из мономера. Мономер — термин, имеющий смысл только по отношению к его полимеру. Если нет полимера — нет и мономера. Принципиально полимеризация представляет собой реакцию присоединения за счёт разрыва двойных связей в молекуле мономера. Однако эта реакция часто осложняется процессами изомеризации с перемещением двойных связей и групп атомов или вовлечением в реакцию различных других веществ (катализаторов, регуляторов роста, эмульгаторов и т. д.)

Различают два основных типа процесса нарастания полимерной цепи:

1. Ступенчатая полимеризация — когда соединение молекул сопровождается перемещением атомов водорода или целых групп атомов. Продукты реакции на каждой стадии могут быть выделены.

2. Цепная, или линейная, полимеризация, когда перемещения атомов не происходит. Продукты начальных стадий не могут быть выделены изолированно. Продукт реакции — ВМС.

Примером реакции первого типа является изученная А.М. Бутлеровым полимеризация изобутилена. Реакция катализируется кислотами (H_2SO_4), в ходе её можно выделить диизобутилены, гидрирование которых даёт изооктан, или провести реакцию дальше с получением полиизобутилена. Механизм реакции таков:

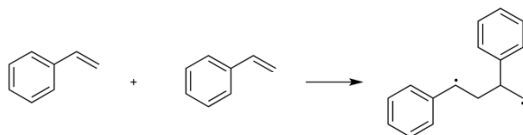


Цепная полимеризация может протекать по двум механизмам: ионному (каталитическому) и радикальному (инициированному).

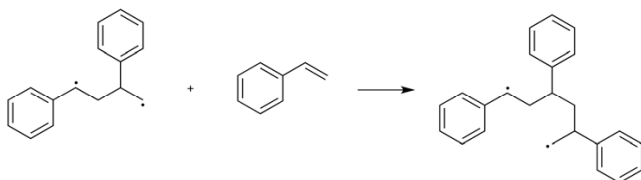
Радикальная полимеризация вызывается (инициируется):

- веществами, способными в условиях реакции распадаться на свободные радикалы;
- тепловой энергией;
- облучением (УФ-радиация).

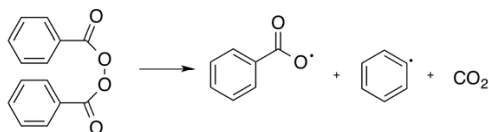
При термической полимеризации некоторая часть молекул мономера под влиянием повышенной температуры активизируется и реагирует друг с другом. На примере стирола это можно представить следующим образом:



Образовавшаяся таким образом молекула димера стирола – би-радикальная частица, благодаря чему она легко присоединяет другие молекулы стирола, образуя полимерные радикалы:



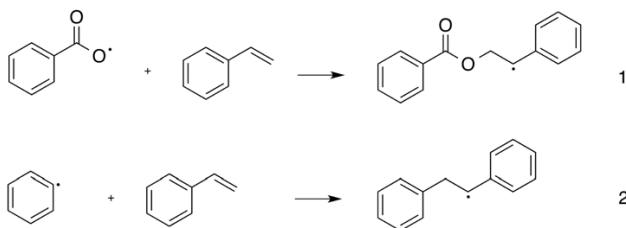
В этом случае полимеризации процесс представляет собой типичную цепную реакцию: возникший вначале активный центр (т. е. стадия иницирования) вызывает длинную цепь реакций присоединения (стадия роста цепи). Для достижения достаточных скоростей реакции при термическом иницировании обычно требуются высокие температуры, при которых происходят нежелательные побочные процессы. Гораздо более удобен способ иницирования реакции полимеризации введением в реакционную зону веществ, способных генерировать свободные радикалы. Такими соединениями являются перекиси, гидроперекиси, некоторые другие соединения. Часто используют перекись бензоила:



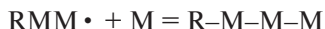
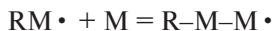
В общем виде:



Эти свободные радикалы и являются теми активными центрами, которые начинают процесс образования полимерной цепи. Например, полимеризация стирола в этом случае может быть так представлена:



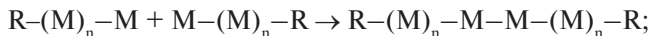
К образовавшимся радикалам 1 и 2 присоединяются следующие молекулы стирола и т. д. (рост цепи). В общем виде эти процессы могут быть представлены так:



Процесс продолжается до образования макромолекулы. На некоторой стадии рост цепи прекращается (обрыв цепи) и выросший макрорадикал превращается в устойчивую макромолекулу полимера.

Причиной обрыва цепи являются:

— рекомбинация, т. е. соединение двух макрорадикалов:



- рекомбинация макрорадикала с каким-то другим малоактивным радикалом;
- взаимодействие макрорадикала с какими-то другими веществами;
- изомеризация макрорадикала в устойчивое соединение;
- пространственные затруднения.

В производстве огромную роль играет скорость процесса полимеризации. Она определяется как природой инициатора (катализатора), так и структурой мономера и методикой проведения процесса.

Процесс полимеризации может проводиться:

- в массе, когда непосредственно в жидкую массу мономера добавляется катализатор и при определённой температуре происходит накопление полимера, сопровождающееся загустеванием и затем затвердеванием массы;
- растворах;
- эмульсиях;
- газовой фазе.

Первый способ широко применяется в производстве синтетических смол. Он удобен для практического осуществления, но в этом случае трудно проводить отвод тепла, выделяющегося в ходе реакции, затрудняется перемешивание из-за высокой вязкости, что приводит к неоднородности полимера. При полимеризации в растворах несколько снижается скорость, и возникают трудности при удалении растворителя.

Полимеризация в эмульсии получила большое распространение, особенно при производстве синтетического каучука. Способ этот заключается в том, что мономер распределяется среди какой-либо жидкости (чаще всего воды), в которой он не растворяется, в виде мельчайших капелек, образуя типичную эмульсию (жидкость в жидкости). Добавляется инициатор, растворимый в той или другой фазе, затем вещества, придающие эмульсии устойчивость, — эмульгаторы и другие ненужные вещества — активаторы, регуляторы роста цепи, и смесь перемешивается в закрытых реакторах — полимеризаторах при определённой температуре. В отличие от первых двух процессов, этот процесс проходит в гетерогенной высокодисперсной системе. Установлено, что в этих условиях легче происходит распад инициатора, менее развиты процессы обрыва цепи, на поверхности раздела фаз больше сказываются явления полярности молекул и другие явления. Все это приводит к тому, что скорость полимеризации в эмульсиях в десятки раз больше, чем в гомогенной среде.

Условия полимеризации имеют решающее значение в деле получения полимеров с желаемыми свойствами, так как от этих условий зависят порядок роста цепи и структура молекул полимера, а значит, и его физические и технические свойства. Впервые реакция полимеризации в эмульсии была проведена русским химиком и инженером Остромысленским в 1915 г. С тех пор вопросы эмульсионной полимеризации в нашей стране усиленно разрабатывались такими учеными, как Б.А. Догадкин, Б.А. Долгоплоск, П.М. Хомиковский, С.С. Медведев и др.

Основные углеводородные полимеры получают полимеризацией этиленовых производных. Рассмотрим некоторые из них.

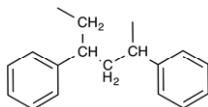
1. Полиэтилен (ПЭ): этилен полимеризуется с трудом, реакция проводится при высоких температурах (до 200 °С) и давлениях (до 1000 атм). Образуются ВМС с M_r 20000 и выше.

Впервые полиэтилен был получен Г.Г. Густавсоном в 1884 г. каталитической (AlBr_3) полимеризацией этилена. Молекула ПЭ представляет собой длинную, зигзагообразную цепь из метиловых групп.

ПЭ при обычных температурах не растворяется в органических растворителях, но при $t > 80^\circ\text{C}$ хорошо растворяется в R-Hal и ароматических углеводородах. Кислоты и щелочи не действуют на ПЭ. Полиэтилен весьма прочен, хорошо обрабатывается и сваривается. Область применения — изолирующие и защитные покрытия, бытовые изделия.

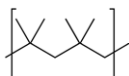
При полимеризации ПЭ в присутствии AlCl_3 в качестве катализатора при $t = 120\ldots 200^\circ\text{C}$ и $P = 100$ атм получают смеси углеводородов с разветвлёнными цепями, которые используют после их разбавления эфирами кислот в качестве специальных смазочных масел.

2. Полистирол: полимеризация стирола идёт легче, чем этилена, и осуществляется в радикальных условиях (перекиси). Строение полистирола:



Получают полимеры с M_r от 3 до 600 тысяч. Высшие полимеры — твёрдые прозрачные стеклообразные продукты. Выше 150°C полистирол начинает деполимеризоваться с образованием стирола. Сополимеризацией стирола с бутадиеном получают бутадиен-стирольный каучук. Область применения — электроизолятор, в технике, в быту.

3. Полиизобутилен, бутилкаучук: полимеризация идёт в присутствии кислот (бутлеров) при низких температурах (80°C , Лебедев С.В). Низкомолекулярные полимеры изобутилена — жидкие или маслообразные вязкие вещества — добавки к смазочным маслам. При $M_r > 50\,000$ — каучукоподобные или твёрдые полимеры. Строение цепи:



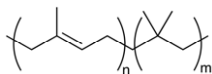
Полиизобутилен — насыщенное соединение, неспособное вулканизироваться.

Процесс протекает при температуре $-80 \dots -100$ °C в присутствии AlCl_3 или BF_3 с очень высокой скоростью (секунды). Чем ниже температура, тем выше M_r . Так, при -80 °C $M_r = 70\,000$, а при -103 °C $M_r = 200\,000$.

Полимеризацию проводят, разбавляя изобутилен до 25 % пропаном, бутаном.

Полиизобутилен применяется для электроизоляции, защитных покрытий, химических стойких связующих материалов, пропитки тканей и т. д.

Сополимером изопрена является бутилкаучук:



Смысл добавки изопрена — введение двойной связи в молекулу сополимера, тогда можно вулканизировать M_r до 100000. Бутилкаучук идёт на производство защитных покрытий, пропиточных материалов, клеев, резины для камер, так как обладает повышенной газонепроницаемостью, диэлектрик.

7.2. Метод поликонденсации

Поликонденсацией называют процесс образования больших молекул (полимерных) путём сочетания молекул одного и того же или различных веществ, сопровождающегося выделением каких-нибудь низкомолекулярных продуктов (молекул воды, аммиака, галогидов и т. д.). В основе этого процесса лежит известная в органической химии реакция конденсации двух молекул, содержащих те или иные функциональные группы. Примером такой конденсации может служить реакция этерификации:



или в общем виде:



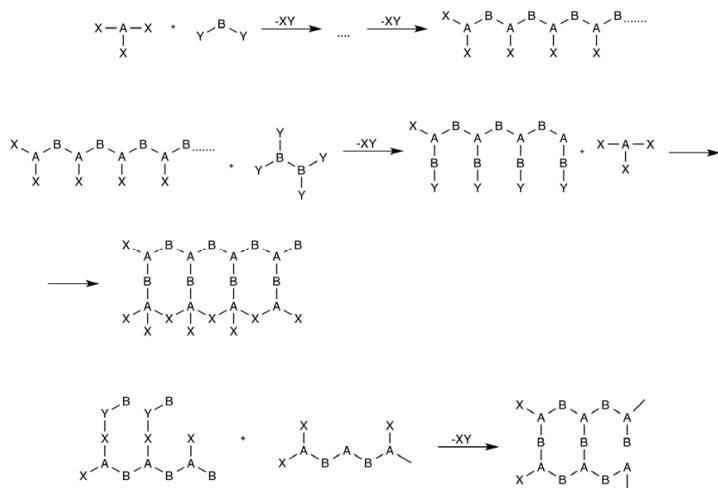
где A , B — остатки реагирующих молекул; x , y — функциональные группы; $x-y$ — низкомолекулярный побочный продукт.

В этом случае не образуется ВМС, так как в продукте реакции отсутствуют группы COOH и OH , необходимые для дальнейшего связывания остатков между собой. Если молекулы каждого из исходных соединений имеют не менее двух функциональных групп, конденсация может повторяться сколько угодно раз. И в каждом случае в молекуле продукта реакции останутся неиспользованные на предыдущем этапе функциональные группы. Произойдёт многократная конденсация, или поликонденсация, приводящая к образованию ВМС.

Растущие цепи могут реагировать не только с мономерами, но и между собой, благодаря наличию в них функциональных групп.

При поликонденсации можно в принципе остановить реакцию путём охлаждения на любой стадии и выделить промежуточные продукты. В рассмотренном нами примере образовывались макромолекулы линейного строения, так как рост цепи происходит в одном направлении. Однако возможны варианты, когда один или оба мономера содержат более двух функциональных групп. В этих случаях макромолекула может расти в нескольких направлениях, что приводит к образованию, в зависимости от условий реакции и природы мономера, разветвлённой или трёхмерной частицы.

Схематично, используя выбранную нами символику, этот процесс может быть представлен следующим образом:



Теоретически рост макромолекулы при поликонденсации прекратится при полном «исчерпании» всех функциональных групп в мономере и промежуточных продуктах реакции. Однако на деле поликонденсат состоит из достаточного большого числа молекул, отличающихся друг от друга величиной (молекулярная полидисперсность). Это объясняется протеканием ряда побочных процессов, обратимостью реакции, возрастанием пространственных затруднений.

В силу всех этих причин реакция поликонденсации обычно останавливается, не доходя до конца. Рассмотрим некоторые понятия и термины, используемые в области процессов поликонденсации.

1. Функциональность мономера — это количество функциональных групп в его молекуле. Таким образом, существуют бифункциональные, трифункциональные, полифункциональные мономеры.

2. Степень исчерпания функциональных групп, называемая полнотой или глубиной поликонденсации, зависит, прежде всего, от тщательности удаления из зоны реакции низкомолекулярных продуктов, препятствующих смещению равновесия в сторону образования полимера.

3. Степень полимеризации — число элементарных звеньев в макромолекуле. Между молекулярным весом M полимера и степенью полимеризации x существует соотношение $x = M/m$, где m — молекулярный вес элементарного звена.

Между степенью полимеризации x и глубиной реакции p существует математическая зависимость, выраженная уравнением Карозерса:

$$P = \frac{2}{f - 2 \cdot (x \cdot f)},$$

где f — количество функциональных групп, приходящееся в среднем на одну молекулу мономера.

Уравнение Карозерса можно привести к виду:

$$x = \frac{2}{2 - Pf},$$

откуда следует, что степень полимеризации x тем больше, чем полнее прошла поликонденсация. Поскольку глубина реакции определяется её продолжительностью, величина макромолекулы закономерно возрастает в зависимости от времени поликонденсации.

На практике чаще всего поликонденсацию проводят с двумя различными мономерами, каждый из которых содержит функциональные группы только одного типа (например, $x-A-x$ и $y-B-y$). При этом, как было показано В.В. Коршаком, наибольший молекулярный вес полимера наблюдается при строго эквимольном соотношении мономеров.

В случае поликонденсации адипиновой кислоты с гексаметилендиаминном ($\text{COOH} - (\text{CH}_2)_4 - \text{COOH} + \text{NH}_2 - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH}_2$), например, избыток одного из мономеров всего на 0,09 % снижает молекулярный вес полимера в 10 раз.

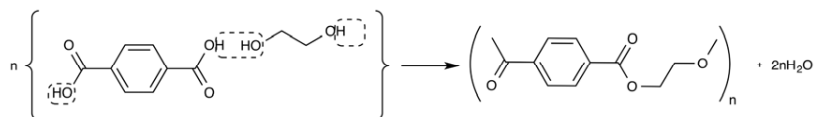
Поскольку, как уже отмечалось, поликонденсация — процесс равновесный, для получения большого молекулярного веса полимера необходимо удалять низкомолекулярные продукты из реакционной зоны. Это достигается проведением следующих операций:

- 1) продуванием реакционной массы инертным газом (азотом, аргоном);
- 2) применением глубокого вакуума;
- 3) поликонденсацией на поверхности раздела фаз (органический растворитель, в котором растворён один из мономеров + водный раствор другого мономера, содержащий агент, связывающий побочный продукт, например, основание, если выделяется HCl);
- 4) использованием катализаторов.

Важнейшие полимеры, получаемые поликонденсацией:

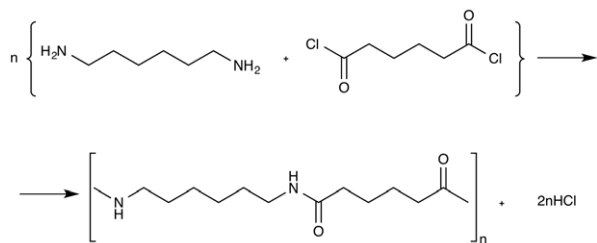
1. Полиэфиры — образуются в результате конденсации двухатомного спирта с дикарбоновой кислотой.

Например, при реакции терефталевой кислоты и этиленгликоля получают лавсан (терилон — Англия, дакрон — США)

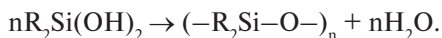
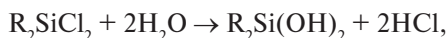


2. Полиамиды — образуются в результате конденсации диаминнов с дикарбоновыми кислотами или их дихлорангидридами.

Например, найлон-6,6 идёт на получение синтетического волокна:

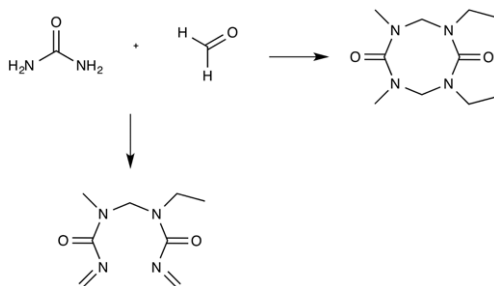


3. Силиконы или силоксаны:



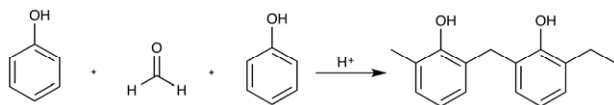
Получают каучукоподобный пластичный и эластичный полимер, отличающийся термостойкостью до 250 °С. Низкомолекулярные жидкие силиконовые олигомеры – смазочные термостойкие масла.

4. Полимочевины – получают при поликонденсации мочевины с формальдегидом или другими альдегидами. Образуются как линейные, так и трёхмерные системы:



На основе этих полимеров, или смол, горячим прессованием в смеси с целлюлозой, красителями получают бытовые изделия, слоистые облицовочные материалы и т. д.

5. Фенопласты – при конденсации фенолов с альдегидами реакция проводится как с кислым катализатором, так и с основным:



Фенолоальдегидные смолы применяют в виде прессовочных композиций с различными наполнителями для производства лаков, клеев.

Контрольные вопросы

1. Схематично запишите реакцию получения полиэтилена.
2. Как осуществляют полимеризацию в промышленных условиях?
3. Приведите структурную формулу бутилкаучука.
4. В чём различие реакций конденсации и поликонденсации?
5. Поликонденсацией можно получить следующие полимеры: а) бутилкаучук; б) полиэферы; в) полиэтилен; г) полиамиды.
6. Приведите уравнение реакции получения мочевино-формальдегидной смолы.

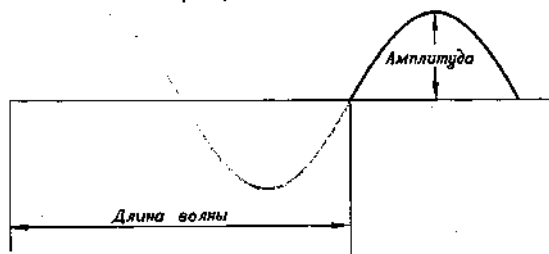
8. СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Спектральные методы исследования в настоящее время являются основными, главными и достаточно рутинными способами количественного анализа или исследования строения органических молекул. В основе этих способов лежит способность органических молекул поглощать электромагнитное излучение.

Всякий процесс распространения волн может быть охарактеризован длиной волны, амплитудой и частотой. Скорость распространения волн электромагнитного излучения равна

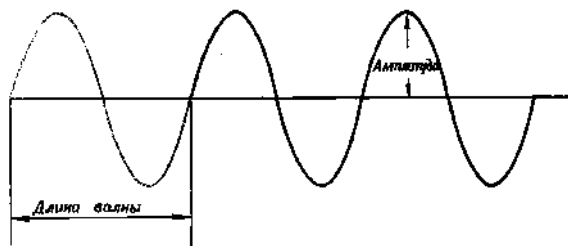
$$C = \nu \cdot \lambda.$$

Световые волны распространяются со скоростью $c = 2,9979 \cdot 10^{10}$ см · с⁻¹



$$\nu = \text{Частота} = \frac{\text{Скорость}}{\text{Длина волны}} = \frac{c}{\lambda}$$

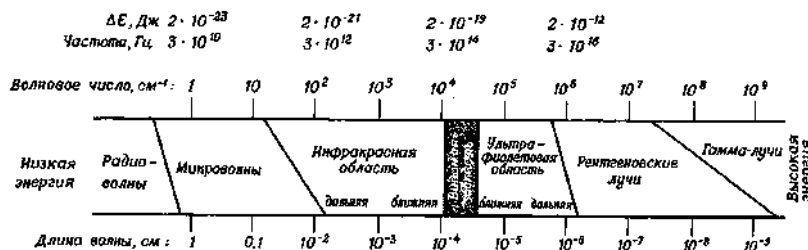
a



б

Величина, обратная длине волны, называется волновым числом.

Полный спектр электромагнитного излучения можно представить таким образом.



В органической химии наиболее часто применяют три спектроскопических метода: инфракрасную (ИК) спектроскопию, ультрафиолетовую (УФ) и спектроскопию ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

В любом из этих методов на образец вещества направляют соответствующее излучение. Так как различные химические вещества по-разному поглощают излучение в зависимости от их атомно-молекулярного строения, то анализ спектров позволяет делать выводы об особенностях химического строения исследуемого вещества.

8.1. Инфракрасная и ультрафиолетовая спектроскопия

Инфракрасная спектроскопия и ультрафиолетовая спектроскопия относятся к разделам оптической спектроскопии. Исследуемые длины волн — от 10^{-1} до 10^{-6} см. ИК-спектроскопия основана на излучении колебаний одних атомов (или групп атомов) вещества относительно других атомов. Молекулы органических веществ характеризуются энергетическими уровнями, связанными с вращательным и колебательным движениями.

Полную энергию молекулы с достаточной точностью можно описать при помощи уравнения:

$$E_{\text{полн}} = E_{\text{электр}} + E_{\text{колеб}} + E_{\text{вращ}}.$$

Молекулы могут совершать вращательное движение нескольких типов, которые зависят от конфигурации молекулы.

Физическая сущность спектров поглощения: поглощая квант энергии, молекула «возбуждается» и переходит из основного состояния в одно из возбуждённых состояний с большим содержанием энергии:

$$h\nu = E_1 - E_0,$$

где E_1 и E_0 — энергии возбуждённого и основного состояний соответственно.

Эту избыточную энергию молекула отдаёт впоследствии в виде тепла или излучения.

В молекулах, состоящих из многих атомов, колебания могут быть очень сложными. Например, в молекуле воды происходят колебания трёх разных типов. В более сложной молекуле ацетона CH_3COCH_3 , состоящей из 10 атомов, возможны колебания 24 типов. Частота колебания определяется по частоте, при которой происходит поглощение излучения. Она зависит от масс колеблющихся атомов и от прочности связи между ними. Эта частота — характеристическая для каждой пары связанных атомов. Поэтому ИК-спектр органического соединения сразу же позволяет определить, содержит ли его молекулы, например, карбонильную группу $\text{C}=\text{O}$ или другие функциональные группы. Такие группы, как $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{H}$, поглощают излучение в диапазоне от 1300 до 3000 см^{-1} , эта часть спектра называется областью характеристических полос. Диапазон волновых чисел от 600 до 1300 см^{-1} отвечает колебаниям функциональных групп молекулы как единого целого. Поэтому данный диапазон называется областью отпечатков пальцев. Его можно использовать, чтобы различить между собой молекулы, обладающие одинаковой функциональной группой. Например, пропанон и бутанон в области характеристических частот имеют неотличимые спектры, но в области отпечатков пальцев их спектры неодинаковы, что позволяет отличить эти соединения друг от друга.

8.2. Электронная спектроскопия

Большие кванты энергии требуются для возбуждения внешних электронов молекулы. Такие процессы происходят при поглощении молекулой электромагнитного излучения в области УФ и видимой части спектра. При этом кванты энергии, необходимые для изменения электронной энергии, примерно на один-два порядка больше, чем требуется для изменения колебательной энергии. Поэтому при облучении УФ-светом меняются все три вида энергии молекулы,

тогда как поглощение в далекой ИК-области приводит к изменению только вращательной энергии. Тогда, казалось бы, УФ-спектры должны быть наиболее сложными, так как в них одновременно должна проявляться тонкая структура спектра: колебательная и вращательная. Однако подобное расщепление УФ-спектров наблюдается только в газовой фазе и редко в растворах. Обычно спектры поглощения в УФ и видимой области содержат широкие полосы, характеризующиеся длиной волны, соответствующей максимуму поглощения.

Для ИК- и УФ-спектроскопии применим закон Ламберта — Бера, по которому оптическая плотность D определяется выражением

$$D = \varepsilon \cdot C \cdot l,$$

где $D = \frac{\lg I_0}{I}$; I_0 — начальная интенсивность светового потока; I — интенсивность светового пучка после прохождения через раствор; C — концентрация вещества, моль/л; l — длина кюветы, см; ε — молярный коэффициент экстинкции ($D = \varepsilon$ при $C = 1$ моль/л и $l = 1$ см) — является характеристикой данного вещества.

Основываясь на этом законе, методом УФ-спектроскопии можно определять концентрацию вещества в растворе. Для этого предварительно снимают УФ-спектр вещества и выбирают аналитическую длину волны.

Возбуждение молекулы при поглощении кванта энергии ведёт к перестройке всего электронного облака. Однако практически изменяется лишь распределение облака валентных электронов, которые размещаются в основном состоянии молекулы на молекулярных орбиталях с низшими значениями энергии (связывающих орбиталях). В процессе возбуждения молекулы электроны переходят на более высокие вакантные орбитали. При этом можно различить три типа переходов:

1. Переход $N \rightarrow V$. Этот тип связан с переходом электрона со связывающей орбитали на разрыхляющую. Возбуждённое состояние поляризовано, следовательно, такой переход сопровождается изменением дипольного момента и, соответственно, полюса очень интенсивны. Возможные переходы $\sigma \rightarrow \sigma^*$ (лежит в области вакуумного УФ), $\pi \rightarrow \pi^*$ требуют меньшей энергии и расположения в длинноволновой области УФ-спектра (иногда в видимой области

или даже в ближней ИК-области спектра). Эти полосы еще называют К-полосами. Они характеризуются большой интенсивностью ($E > 1000$). В полярных растворителях поглощение сдвигается в длинноволновую область (батохромный сдвиг).

2. Переход $N \rightarrow Q$, т. е. переход электрона с несвязывающей орбитали на разрыхляющую (чаще всего это переход электрона неподелённой пары на π -орбиталь ($\pi \rightarrow \pi^*$), так называемый запрещённый переход по квантово-механическим правилам отбора), лежит в более длинноволновой части спектра, чем $\pi \rightarrow \pi^*$, и является малоинтенсивным ($E < 100$). В полярных растворителях поглощение сдвигается в коротковолновую область (гипсохромный сдвиг). Также действует введение в молекулу электронодонорных заместителей.

3. «Атомарные», или ридберговы, переходы. Если $h\nu$ достаточно высока, возможен вылет электрона из валентной оболочки молекулы вплоть до того, что молекула теряет электрон (фотоионизация). Такие переходы лежат в области вакуумной части УФ-спектра (< 220 нм) и проявляются обычно в виде узких и интенсивных пиков. Наибольший интерес для органической химии представляют первые два перехода.

Часто возмущение электронного облака при поглощении кванта энергии затрагивает наибольшую часть молекулы, что позволяет интерпретировать наблюдаемые полосы поглощения как переходы электронов отдельных связей или групп связей молекулы. Так, поглощение в области $1700\ldots 2000$ А° в спектрах алкенов относится к $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу π -электронов двойной связи. Число изолированных двойных связей в молекуле практически не влияет на положение этой полосы, а интенсивность, естественно, возрастает пропорционально количеству кратных связей. Если же увеличивается число сопряжённых кратных связей, полоса $\pi \rightarrow \pi^*$ батохромно смещается в длинноволновую область, так как увеличение сопряжения понижает энергию орбитали. Можно сместить максимум поглощения в видимую область, соединение станет окрашенным. Непредельные группировки, ответственные за поглощение в указанной части спектра, называются хромоформами. Это $C=C$, $C=O$, $C=S$, $C=N$, $-N=N-$.

Подключение к хромоформам электронодонорных групп, особенно групп, обладающих неспаренными электронами, приводит к батохромному сдвигу полос поглощения ($\pi \rightarrow \pi^*$). Такие группы сами по себе не обладают интенсивной полосой поглощения в области 200...800 нм. Они называются ауксохромами. Типичные ауксохромы — NH_2 , NR_2 , OH , SH , SR .

Соединения, поглощающие свет в диапазоне видимой области спектра (400...800 нм), окрашены. Видимый цвет соединения является дополнительным к поглощённому. Так, если гамма максимальная 400...435 нм (поглощаются фиолетовые лучи), то окраска соединения жёлто-зелёная. Поглощение жёлтого цвета (гамма максимальная, 580...595 нм) указывает на синюю окраску. Батохромный сдвиг, т. е. смещение поглощения в длинноволновую область, называется углублением окраски, а обратное, гипсохромное, смещение — повышением окраски или тона. Переход «жёлтый — красный — фиолетовый — синий — зелёный» — это углубление цвета.

Как уже было сказано, удлинение цепи сопряжения приводит к смещению гамма максимальной в длинноволновую область и появлению окраски. Особенно значительный батохромный сдвиг наблюдается, когда на противоположных концах молекулы имеются заместители, способные к сопряжению и противоположные по электроотрицательности (т. е. один — донор, другой — акцептор). Это ведёт к сопряжению двух групп через всю систему сопряжённой цепи и распределению заряда между этими группами.

Например, *n*-нитроанилин или азометиновые красители (нечётное число членов $-\text{CH}=\text{}$ в цепи).

Контрольные вопросы

1. Что лежит в основе спектральных методов исследования молекул?
2. Какими длинами волн характеризуется ИК-область в спектре электромагнитного излучения?
3. В какой области ИК-спектра пропанон и бутанон имеют неотличимые спектры?
4. При поглощении молекулами какого излучения происходит возбуждение внешних электронов?

5. Какой из методов ИК- или УФ-спектроскопии применяют для определения концентрации веществ в растворах.
6. На чём основана спектроскопия ЯМР (ядерно-магнитный резонанс)?
7. Какие соединения сильнее поглощают УФ-излучение — содержащие σ -электроны или π -электроны?
8. Для чего используют масс-спектроскопию? Обоснуйте ответ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа : учебник для студентов вузов, обуч. по хим.-техн. направлениям и спец. в 2 т. Т. 2 / Н.В. Алов [и др.]; под ред. А.А. Ищенко. — М. : Академия, 2010. — 412 с.
2. Вольхин, В.В. Общая химия. Основной курс : учебное пособие для вузов / В.В. Вольхин. — СПб. : Лань, 2008. — 464 с.
3. Вольхин, В.В. Общая химия. Избранные главы : учебное пособие для вузов / В.В. Вольхин. — СПб. : Лань, 2008. — 378 с.
4. Вольхин, В.В. Общая химия. Специальный курс : учебное пособие для вузов / В.В. Вольхин. — СПб. : Лань, 2008. — 440 с.
5. Лукьянов, А.Б. Физическая и коллоидная химия : учебник для вузов / А.Б. Лукьянов. — М. : Химия, 1980. — 224 с.
6. Практикум по общей и неорганической химии : пособие для студентов вузов / В.И. Фролов [и др.]. — М. : Дрофа, 2002. — 304 с.
7. Лидин, Р.А. Задачи по общей и неорганической химии : учебное пособие для студентов высш. учеб. заведений / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева ; под ред. Р.А. Лидина. — М. : ВЛАДОС, 2004. — 383 с.
8. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения : учебник для вузов / Ю. Д. Семчиков. — М. : Академия, 2006. — 367 с.