**Министерство сельского хозяйства Российской Федерации**

Федеральное государственное бюджетное образовательное

учреждение высшего образования

«Воронежский государственный аграрный университет

имени императора Петра I»

Факультет технологии и товароведения

Кафедра химии

**Теоретические основы применения химических реагентов, процессов и материалов**

**в автомобильном транспорте**

методические указания для семинарских занятий и

самостоятельной работы обучающихся очной и заочной формы обучения по дисциплине

*«Теоретические основы применения химических реагентов, процессов и материалов в автомобильном транспорте» для направления подготовки бакалавров:*

*23.03.03 «Эксплуатация транспортно-технологических машин и комплексов»*

ВОРОНЕЖ

2020

Методические указания подготовила: Соколова С. А.

Одобрено и рекомендовано к изданию решением кафедры химии

Протокол №10 от 19.05. 2020 г.

Методическая комиссия факультета технологии и товароведения

Протокол №10 от 19.05.2020 г.

Методической комиссией агроинженерного факультета Протокол № от .2019 г.

Рецензент: доцент кафедры сельскохозяйственных машин, тракторов и автомобилей, к. т. н. Ворохобин А. В.

Методические указания предназначены для аудиторной и внеаудиторной (в том числе самостоятельной) работы обучающихся очной и заочной формы обучения по отдельным темам дисциплины «Теоретические основы применения химических реагентов, процессов и материалов в автомобильном транспорте» для направления подготовки бакалавров:

23.03.03 «Эксплуатация транспортно-технологических машин и комплексов»

## **Предисловие**

Настоящие методические указания составлены в соответствии с современными образовательными стандартами подготовки бакалавров в аграрных вузах и может быть использовано для обучения студентов агроинженерного факультета по отдельным разделам дисциплины «Теоретические основы применения химических процессов, реагентов и материалов в автомобильном транспорте».

В доступной форме кратко изложены основные понятия органической химии, даны представления о номенклатуре, изомерии, гомологических рядах, видах связей, классах органических соединений, типах и механизмах реакций. Описаны природные источники углеводородов, приведена их классификация и основные химические свойства. Большое внимание уделено методам переработки нефти и способам получения высокооктановых бензинов с учетом возникающих экологических проблем. Приведены современные требования к качеству органического топлива. Рассмотрены свойства, методы получения и практическое применение органических полимеров.

В конце каждой темы сформулированы контрольные вопросы и упражнения для закрепления теоретического материала. Выполнение данных заданий, а также тестов итогового контроля, приведенных в конце пособия, способствует установлению предметных связей, развивает навыки самостоятельной работы у студентов. В приложении даны формулы и названия наиболее важных представителей углеводородов.

Методические указания содержат не только лекционный материал, но и другие сведения, которые будут полезны как студентам и преподавателям, так и более широкому кругу читателей.

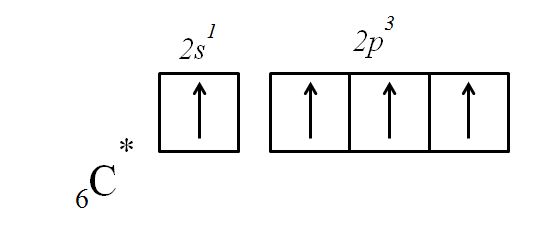
Все отзывы и замечания будут приняты с благодарностью.

*Автор*

# **Введение**

# **Особая роль атома углерода в химии**

Атом углерода обладает неповторимыми и уникальными свойствами. В периодической системе химических элементов Д.И.Менделеева углерод располагается в четвёртой группе второго периода. В возбужденном состоянии, в котором атом углерода вступает в химические взаимодействия, он не имеет на валентной (внешней) оболочке ни электронных пар, ни вакантных орбиталей (рис.1). По этой причине углерод не способен к образованию дополнительных связей по донорно-акцепторному механизму и не в состоянии расширить свои валентные возможности. Валентность углерода остается равной четырем.



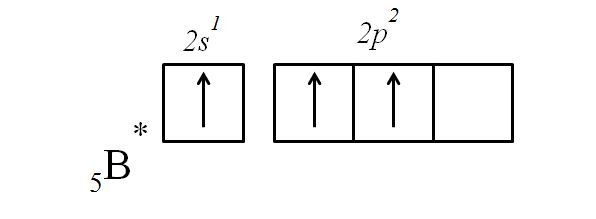
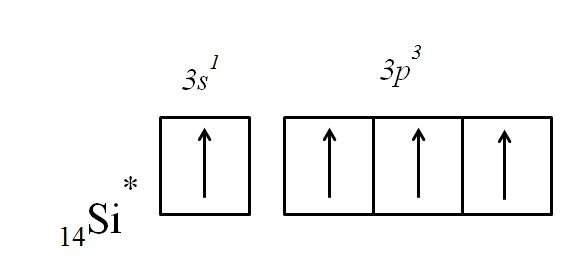
 

Рисунок 1. Электронное строение внешних оболочек атомов углерода,

бора и кремния в возбужденном состоянии

В отличие от атома углерода его ближайшие «соседи» по периодической системе, атомы бора и кремния, в возбужденном состоянии имеют вакантные *2p*- и *3d*-орбитали соответственно (рис.1), а атом азота – неподеленную электронную пару (рис.2), что способствует образованию дополнительных химических связей.

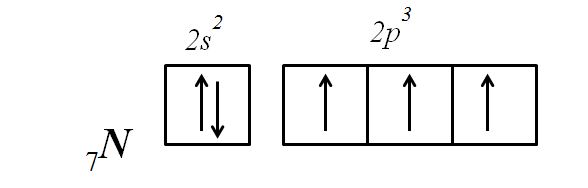


Рисунок 2. Электронное строение внешней оболочки атома азота

Особое состояние электронной оболочки атома углерода приводит к высокой прочности насыщенных соединений углерода с водородом, т. н*. углеводородов*, состава СН4, С2Н6, С3Н8 и т. д. В то время как гидриды бора и кремния (ВН3 и SiH4), напротив, очень неустойчивы и реакционноспособны. Нитрид водорода NH3 (аммиак), имеющий свободную электронную пару, также проявляет высокую химическую активность. Поэтому только в соединениях углерода, использовавшего все четыре валентных электрона для образования σ-связей, возникают стабильные состояния без свободного химического сродства.

Уникальное строение электронной оболочки атома углерода обусловливает также высокую прочность ковалентно связанных углерод-углеродных цепей как линейных … **–**С**–**С**–**С**–**С**–** …, так и разветвленных . Углеродные цепи, называемые также *углеродными скелетами*, могут достигать длины порядка сотен тысяч атомов, что обеспечивает бесчисленное количество каркасов молекул. Из сопоставления значений энергий гомоядерных связей (таблица1) очевидно, что атомы углерода образуют между собой наиболее прочные связи по сравнению с другими элементами. Именно поэтому углеродные цепочки значительно устойчивее, чем цепочки, составленные из других видов атомов. Благодаря особой прочности связей С**–**С углеродные скелеты молекул остаются неизменными в большинстве химических реакций.

*Таблица 1*

***Энергии гомоядерных связей***

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Химическая связь | C-C | N-N | O-O | Si-Si | P-P | S-S |
| Энергия связи, кДж/моль | 348 | 163 | 146 | 226 | 201 | 264 |

Кроме того, атомы углерода образуют между собой разные виды связей: одинарные (простые, или ординарные), двойные и тройные. Энергия связи между атомами заметно растет при увеличении кратности (таблица 2).

*Таблица 2*

***Энергии связей углерод-углерод***

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Химическая связь | C**–**C | C**=**C | C**≡**C |
| Энергия связи, кДж/моль | 348 | 612 | 838 |

Именно разнообразием углеродных скелетов и типов химических связей между атомами углерода объясняется огромное число известных к настоящему времени соединений углерода, а также большое количество его аллотропных форм. Из них две формы – алмаз и графит – известны человечеству с незапамятных времен, а молекулярная форма (фуллерены) и наноформы (наноалмаз и нанотрубки) открыты всего несколько десятилетий назад.

И, наконец, еще одна важная особенность углерода, которая делает его незаменимым в живой материи. Все важнейшие жизненные функции невозможны без наличия сопряженных, или резонансных молекулярных систем с характерным для них явлением делокализации электронов. Только углерод обладает этим уникальным свойством, которое особенно ярко проявляется в биологических катализаторах – ферментах и лежит в основе механизма их действия в живом организме. В связи с отсутствием этой особенности кремний, столь близкий к углероду по способности образовывать ковалентные связи и давать бесчисленные множества каркасов молекул, не может служить основой для структурных элементов живой материи.

Таким образом, все перечисленные особенности атома углерода определяют, прежде всего, сущность органической материи, поэтому, говорят, что на планете Земля жизнь углеродная.

# **РАЗДЕЛ 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

# **Предмет органической химии**

Органическая химия – это наука, изучающая соединения углерода, называемые «органическими». Названия «органические соединения» и «органическая химия» произошли от слова «организм», т.к. большинство органических веществ были выделены из живых организмов.

В настоящее время органическая химия изучает все соединения, содержащие атом углерода, независимо от источников их получения (из природных продуктов или синтетическим путем). В связи с этим органическую химию можно определить как «*химию соединений углерода*».

Основой (родоначальной структурой) всех органических соединений являются *углеводороды – сложные вещества, состоящие только из атомов углерода и водорода*. Путем замещения атомов водорода в углеводородах на другие атомы или группы атомов образуются различные классы органических соединений. Поэтому все органические вещества можно рассматривать как производные углеводородов, а органическую химию можно назвать «*химией углеводородов и их производных*».

Причины выделения органической химии в самостоятельную науку следующие:

1. число известных органических соединений по данным CAS (Chemical Abstracts Service – химическая реферативная служба) превышает 50 миллионов, что намного больше числа соединений всех остальных элементов. В настоящее время известно более 700 тыс. неорганических соединений, тогда как 200-300 тыс. новых органических соединений получают ежегодно;
2. органические вещества в силу их многообразия имеют важное практическое и биологическое значение;
3. установлены существенные различия в свойствах и реакционной способности органических и неорганических соединений, что привело к развитию специфических методов исследования органических веществ.

# **Теория химического строения органических соединений**

Теория химического строения была сформулирована в 1861 году выдающимся русским химиком А. М. Бутлеровым на основе важнейших открытий зарубежных ученых:

1) понятие валентности химических элементов (английский химик-органик Эдуард Франкленд);

2) четырехвалентность атома углерода (немецкий химик Фридрих Кекуле);

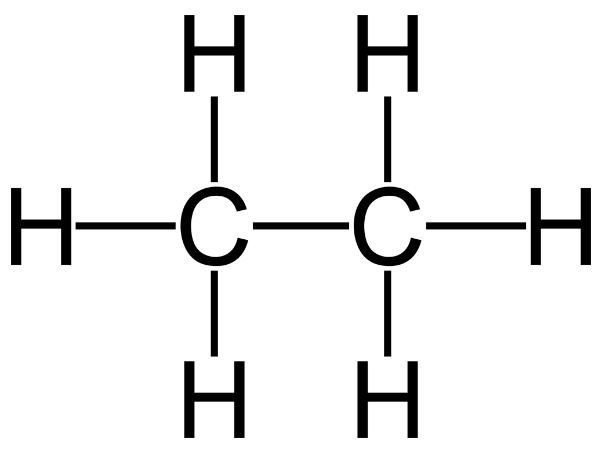
3) способность атомов углерода соединяться между собой в цепи открытого и замкнутого строения (шотландский химик Арчибальд Скотт Купер).

Основные положения теории строения следующие:

1. В молекуле веществ существует определенный порядок связей атомов, называемый химическим строением.
2. Строение молекулы вещества выражается определенной формулой, присущей данному веществу и отражающей как его строение, так и его свойства. Существуют разные способы написания молекулярных формул органических соединений:

общая, или брутто формула – –

С2Н6,



,

полная структурная формула –

Н3С−СН3.

сокращенная структурная формула – СН3–СН3.

1. Различное строение при одном и том же составе и молекулярной массе называется изомерией, а соединения, имеющие одну общую формулу, но разное строение, – изомерами. Например, формуле С4Н10 соответствует два изомера с нормальным и разветвленным строением цепи:

н-бутан

СН3−СН2−СН2−СН3, СН3−СН−СН3.

СН3

изобутан

1. Химические свойства вещества зависят от его состава и строения, вследствие этого, изучая химические свойства вещества, можно установить его строение и, наоборот, зная строение вещества, можно определить его химические свойства.
2. Атомы в молекуле, связанные как непосредственно, так и через другие атомы, оказывают взаимное влияние друг на друга, что изменяет их химический характер и влияет на реакционную способность вещества.

Теория А.М. Бутлерова имела огромное значение, т.к. признавала познаваемость внутреннего строения молекул и давала возможность предсказать новые, неизвестные соединения, которые были получены впоследствии. В дальнейшем эта теория получила развитие и дополнения.

Виды изомерии органических соединений

1. Структурная изомерия:

а) изомерия углеродной цепи (скелета):

С8Н18:

СН3 – СН2 – СН2 – СН2 – СН2 – СН2 – СН2 – СН3

н-октан

СН3 СН3

СН3 –С – СН2 –СН – СН3

СН3 изооктан (2,2,4-триметилпентан)

б) изомерия положения кратной (двойной или тройной) связи:

СН2=СН−СН2−СН3

СН3−СН=СН−СН3

бутен-1

бутен-2

С4Н8:

в) таутомерия (динамическая изомерия) – вид изомерии, при которой вещество существует в виде двух или более изомерных форм, взаимопереходящих друг в друга:

СН3−С = СН2

OH

O

СН3 CСН3

ацетон спирт (пропен -1-ол-2)

1. Пространственная, или стерео-изомерия:

а) геометрическая (цис-, транс-) изомерия, обусловленная различным расположением фрагментов молекулы относительно плоскости двойной связи или цикла:

СН3−СН=СН−СН3

бутен-2

C C

СН3

Н3C

H

H

цис-изомер

C C

СН3

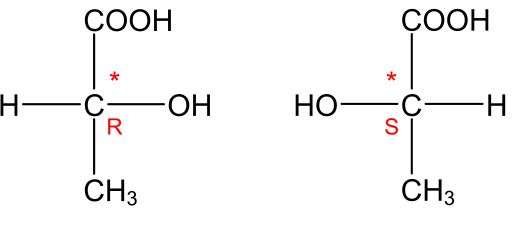
Н3C

H

H

транс-изомер

б) оптическая (зеркальная) изомерия обусловлена наличием асимметрического атома углерода (С\*), у которого все четыре валентности заняты разными заместителями. При этом возникают два изомера, относящиеся друг к другу как предмет к своему отражению в зеркале:



\*

\*

D (-) –молочная кислота

L (+) –молочная кислота

# **Классификация органических соединений**

Классификация органических соединений основана на следующих признаках:

I. **Cтроение углеродного скелета**.

II. **Тип связи в углеродном скелете**.

III. **Наличие функциональных групп**.

I. По строению углеродного скелета органические соединения подразделяют на следующие группы:

1. **Ациклические** (алифатические) – содержат открытые цепи нормального или разветвленного строения:

СН3СН2СН2СН2СН3

СН3СН−СНСН2СН3

СН3

СН2CH3

пентан

2-метил-3-этилпентан

1. **Циклические, которые подразделяются на:**

а) **карбоциклические** –содержат углеродные цепи, замкнутые в циклы разной величины.

В свою очередь эти соединения делятся на **алициклические:**

CH2

CH2

H2C

CH2

CH2

H2C

H2C

CH2

H2C

H2C

CH2

CH2

циклопропан

циклобутан

циклопентан

HC

CH

HC

CH

CH

CH

бензол

и **ароматические:**

б) **гетероциклические** – содержат в цикле кроме атомов углерода

атомы других элементов (N, О, S):

HC

HC

CH

CH

O

HC

N

HC

CH

CH

CH

фуран

пиридин

II. Органические соединения по **типу связи** в углеводородном радикале подразделяют на **предельные** (*насыщенные*), содержащие только *σ*‑связи‑, и **непредельные** (*ненасыщенные*) – с *кратными* (т.е. двойными или тройными) связями, содержащие то или иное количество *π*‑связей‑. В отдельную группу выделяют **ароматические** соединения, содержащие замкнутую сопряженную *π*‑элек­трон­ную систему (так называемую «ароматическую связь»). Наиболее известным ароматическим соединением является бензол.

III. В зависимости от наличия характерной группировки атомов (функциональной группы) органические соединения подразделяются на классы (таблица 3). **Функциональная группа** - это, как правило, наиболее изменяемая часть молекулы, которая обусловливает химические свойства данного класса соединений.

Родоначальным классом являются углеводороды. Все остальные классы рассматриваются как производные углеводородов. Атомы водорода в молекуле углеводорода могут замещаться на функциональные группы и образовывать соединения других классов. Остаток углеводорода (без одного атома водорода) называется **углеводородным радикалом** и обозначается буквой **R** (см. приложение, табл.3). Углеводородный радикал, связанный с функциональной группой, образует соединение, относящееся к тому или иному классу.

*Таблица 3*

***Классы органических соединений***

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Функциональная  группа | Название класса | Общая формула  класса |
| 1 | 2 | 3 |
|  | Углеводороды | RH |
| Hal (F, Cl, Br, I)  галоген | Галогенпроизводные | RHal |
| OH  гидроксильная  (гидроксил) | Спирты, фенолы | ROH |
| C  O  O  H  RC  карбонильная  (карбонил) | Альдегиды |  |
| Кетоны | RC R'  O |
| карбоксильная  O  OH  C | Карбоновые кислоты | O  OH  RC |
| NH2  аминогруппа | Амины | RNH2 |
|  |  |  |
| *Продолжение таблицы 3* | | |
| 1 | 2 | 3 |
| NO2  нитрогруппа | Нитросоединения | RNO2 |
| С **≡**N  нитрильная группа | Нитрилы | RС**≡**N |
| SO3H  сульфогруппа | Сульфокислоты | RSO3H |
| SH  меркаптогруппа | Тиолы | RSH |

Представители указанных в табл. 3 классов играют важнейшую роль в биологических и технологических процессах.

В каждом классе органических соединений существуют гомологические ряды. **Гомологический ряд** образуют соединения, сходные по строению и свойствам, но отличающиеся количеством групп -СН2-. Отдельные представители такого ряда называются «**гомологами**».

Примеры гомологических рядов:

- предельные углеводороды (алканы);

СН2СН2, СН2СНСН3, СН2СНСН2СН3, …

СН4 , СН3СН3 , СН3СН2СН3 , …

- непрелельные

углеводороды (алкены);

- предельные одноатомные спирты;

СН3ОН ,СН3−СН2ОН ,СН3−СН2−СН2ОН , …

O

H,

СН2  СН− C

O

H, …

СН2 СН − CН2 – С

- непредельные альдегиды;

НСООН, СН3−СООН, СН3−СН2−СООН,…

- предельные одноосновные карбоновые кислоты.

Наиболее важные представители гомологических рядов углеводородов приведены в приложении (таблица 2).

# **Номенклатура органических соединений**

Современная номенклатура органических веществ является систематической и международной, чтобы специалисты всего мира могли отобразить в названии структуру соединения и, наоборот, по названию однозначно представить структуру.

В 1892 г. на Международном химическом конгрессе в Женеве была принята «Женевская номенклатура», фундаментом которой явилась теория строения органических соединений А. М. Бутлерова. Это был первый вариант так называемой *заместительной* номенклатуры, согласно которой молекулы органического соединения рассматриваются как продукты замещения атомов водорода в молекулах углеводородов на другие атомы или группы атомов – заместители. Принципы заместительной номенклатуры получили развитие и в «Льежской номенклатуре», принятой в 1930 г.

Среди вариантов современных систематических номенклатур, рекомендуемых Международной комиссией по номенклатуре IUPAC[[1]](#footnote-1) (ИЮПАК), наиболее распространенной является также заместительная номенклатура, принятая в 1971 г. в Лондоне. В соответствии с принципами данного вида номенклатуры в соединении выделяют некую основу – главную цепь, в которой производят замещение атомов водорода на углеводородные радикалы и характеристические группы.

Характеристическая группа – это функциональная группа, связанная с родоначальной структурой. Для построения названия в первую очередь определяют тип характеристической группы (если она присутствует). Если характеристических групп в соединении несколько, то выделяют старшую из них. Для характеристических групп условно установлен порядок старшинства. В таблице 4 эти группы приведены в порядке его убывания. Название старшей характеристической группы, связанной с главной углеродной цепью, обозначается с помощью суффикса. Для всех других характеристических групп употребляются только соответствующие префиксные наименования.

*Таблица 4*

*Префиксы и суффиксы для обозначения некоторых*

*характеристических групп*

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Характеристическая группа | Префикс | Суффикс |
| – (С)ООН☼ | – | -овая кислота |
| –СООН | карбокси- | -карбоновая кислота |
| –SO3H | сульфо- | -сульфокислота |
| –(С)Н=О☼ | оксо- | -аль |
| –СН=О | формил- | -карбальдегид |
| >C=O | оксо- | -он |
| –ОН | гидрокси-(окси-) | -ол |
| –SH | меркапто- | -тиол |
| –NH2 | амино- | амин |
| –NO2 | нитро- | – |
| –OR | алкокси- | – |
| –F,–Cl, –Br, –I (–Hal) | фтор-, хлор-, бром-, иод- (галоген-) | – |
| ☼Атом углерода, заключенный в скобки, входит в состав главной углеродной цепи. | | |

В качестве главной цепи, как правило, выбирают наиболее сложную и длинную углеводородную цепь. Нумерацию атомов углерода в главной цепи начинают с того конца цепи, ближе к которому расположена старшая группа. Если данных возможностей оказывается несколько, то нумерацию проводят таким образом, чтобы либо кратная связь, либо другой заместитель, имеющийся в молекуле, получили наименьший номер.

В общем случае названия молекул органических соединений в рамках номенклатуры ИЮПАК выражают при помощи сложных слов-названий, включающих следующие фрагменты:

1. обозначение основных углеродных цепей *Сn*: *С1 – мет, С2 – эт, С3 – проп, и т. д.;*
2. обозначение боковых цепей – углеводородных радикалов с помощью суффикса -*ил- (метил, этил, пропил, фенил, бензил и др.);*
3. обозначение характера связи между атомами углерода: *ан* – одинарная, *ен –* двойная, *ин –* тройная;
4. обозначение характеристических групп с помощью приставок (префиксов) или суффиксов (*окси* или *ол – ОН*);
5. умножающие приставки *-ди, -три, -тетра, -пента* и т. д*.,* указывающие на число одинаковых структурных фрагментов*.;*
6. локанты – цифры или буквы, указывающие порядок соединения составных частей формулы;
7. разделительные знаки – дефисы, запятые, скобки.

Примеры составления систематических названий некоторых органических соединений:

СН3 – С – СН – СН2 – СН3

СН3

СН2–СН3

СН3

2, 2-диметил-3-этилпентан

СН2 – СН– СН3

ОН

ОН

СН2– СН2

ОН

ОН

пропандиол-1, 2

этандиол-1,2

СН3−(СН2)4 СН=СНСН2СН=СН−(СН2)7 СООН

октадекадиен-9,12-овая кислота

O

H

Н3С СН2СН2C

бутаналь

COOH

COOH

COOH

бензолкарбоновая кислота

1,4-бензолдикарбоновая

кислота

Правилами ИЮПАК допускается также использование тривиальных названий важнейших и широко известных органических веществ (например, ацетон, уксусная кислота, формальдегид и др.).

# **Типы реакций в органической химии**

**Химические реакции** - это процессы, при которых происходит перераспределение электронной плотности, образующей химическую связь. Все химические превращения могут осуществляться в строго определенных условиях (температура, давление, катализатор, растворитель) и в значительной мере зависят от механизма реакции.

Как правило, основное органическое вещество, участвующее в реакции, называется «субстратом», а действующее на него – «реагентом».

Под **механизмом реакции** подразумевают способ разрыва имеющихся валентных связей и образование новых, а также совокупность состояний, через которые проходят реагирующие вещества.

По способу разрыва валентных связей реакции разделяют на две большие группы:

а) **Гомолитические** (радикальные) реакции - разрыв ковалентной связи происходит таким образом, что каждый из первоначально связанных атомов сохраняет один из обобществленных электронов:

А : В → А· + В·

Частица с неспаренным электроном называется **свободным радикалом**.

Реакции такого типа весьма распространены в органической химии и природе. Так, с участием свободных радикалов происходят процессы старения как растительных, так и животных организмов на клеточном уровне. Примером радикальной реакции является взаимодействие хлора с метаном на свету:

*hν*

*hν*

Cl2 → Cl∙ +Cl∙

CH4 + Cl∙ → H3C∙ + HCl

H3C∙ + Cl2 → H3CCl + Cl∙

Реакции радикального замещения часто носят цепной характер.

б) **Гетеролитические** (ионные) реакции - разрыв ковалентной связи происходит так, что оба связывающих электрона остаются у одного из первоначально связанных атомов:

А :В → А**+** + :В**‾**

Этот процесс сопровождается образованием электрически заряжен­ных частиц - **ионов**.

Гетеролитические реакции различают по виду дейст­вую­щей частицы (реагента). **Нуклеофил** - это частица, имеющая свободную пару электронов на внешнем энергетическом уровне, за счет которой она способна образовывать новую ковалентную связь: , , , ,  , , . Реакции с участием таких частиц называются нуклеофильными.

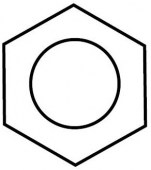
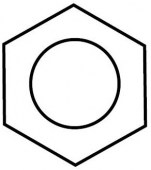
В качестве примера нуклеофильной реакции можно привести замещение галогенов в молекулах галогенпроизводных углеводородов:

СН3СН2Cl + OH‾ → СН3СН2OH + Cl**‾**

субстрат нуклеофильный

реагент

**Электрофил** – частица с электронным дефицитом, имеющая незаполненный валентный электронный уровень: , , , , , . Электрофил предоставляет вакантные орбитали для образования связи. Реакции с реагентами такого типа называют электрофильными. Реакции электрофильного замещения характерны для ароматических углеводородов, например, нитрование бензола.

NO2

+ N+O2 →

+ H+

субстрат

электрофильный реагент

Кроме того, в органической химии реакции часто классифицируют так же, как и в неорганической химии – по структурному признаку. В органической химии все структурные изменения рассматривают относительно атома (или атомов) углерода. Наиболее часто встречаются следующие типы превращений:

1) **замещение:** СН3СН3+ HONO2  СН3СН2NO2+ H2O

2) **присоединение:** СH2CH2+ Br2  СH2BrCH2Br

3) **отщепление** (*элиминирование*):

**Н2SO4**

CH3CH2OH CH2=CH2 + H2O

4) **перегруппировка** *(изомеризация)*:

O

СН3C СН3

OH

СН2 C СН3





пропанон

пропен-1-ол-2

Большое значение имеют также процессы окисления и восстановления. Под **окислением** понимают такие реакции, в которых органическое вещество поглощает кислород или в которых с помощью окислителей от соединения отнимается водород. При **восста­новлени­и** вещество при действии восстановителей теряет кислород или присоединяет водород.

* ***Контрольные вопросы и задания***

1. Как расположены электроны по энергетическим уровням и подуровням в атоме углерода? Почему в атоме углерода возможно распаривание 2s-электронов?
2. Почему атом углерода проявляет валентность, равную четырем?
3. Какие соединения являются предметом изучения органической химии?
4. Что понимают под строением вещества? Сформулируйте основные положения теории строения А. М. Бутлерова.
5. Дайте определение, что такое изомерия?
6. Какие типы связей характерны для органических молекул?
7. Назовите основные типы органических реакций, приведите соответствующие примеры.
8. Какая группа атомов называется функциональной группой?
9. Перечислите основные классы органических соединений, приведите примеры.
10. Приведите определение гомологического ряда.

# **РАЗДЕЛ 2. УГЛЕВОДОРОДЫ**

**Классификация углеводородов**

Классификацию углеводородов можно представить в виде следующей схемы:

Ациклические

(алифатические)

Циклические

Предельные

алканы

Непредельные

Алкены

(этиленовые)

## Алкадиены

(диеновые)

Предельные

(циклоалканы)

## Ароматические

(арены)

## Алкины

(ацетиленовые)

Непредельные

(циклоалкены)

Углеводороды

# 

Каждый вид углеводородов образует гомологический ряд, который имеет свою общую формулу.

Алканы (парафины) – углеводороды общей формулы CnH2n+2, в молекулах которых атомы углерода связаны между собой σ-связью, а остальные их валентности предельно насыщены атомами водорода. Отсюда другое название алканов – предельные углеводороды. Певым представителем данного гомологического ряда является метан СН4. Наиболее характерными для алканов являются реакции замещения:

СН3

СН3– СН–СН2–СН3 + НО–NО2 → СН3–С–СН2–СН3 + H2O

2- метилбутан

2-нитро-2-метилбутан

СН3

NO2

*hυ*

СН4  + СI2 СН3СI + НСI

метан хлорметан

метан хлорметан

Алкены (олефины) относятся к непредельным углеводородам общей формулы CnH2n. В молекуле алкена кроме σ-связей содержится одна π-связь. Первый представитель гомологического ряда – этилен С2Н4, поэтому алкены называют также «этиленовыми углеводородами».

**Диеновые** углеводороды содержат в молекуле две двойные связи. Общая формула СnН2n-2. Первым представителем ряда является бутадиен СН2=СН–СН=СН2.

**Алкинами** называются углеводородыобщей формулы CnH2n-2, молекулы которых содержат тройную связь. Первый представитель гомологического ряда – ацетилен С2Н2, поэтому алкины называют также «**ацетиленовыми углеводородами**».

Молекулы **циклоалканов** содержат циклы разной величины, атомы углерода в которых связаны между собой только σ-связью. Общая формула СnH2n.

**Циклоалкены** содержат одну двойную связь и имеют общую формулу СnН2n-2.

Углеводороды, имеющие кратные связи, легко вступают в реакции присоединения по месту разрыва π-связейππ.

CН3–СН=СН2 + Н–CI → СН3–СНСI–СН3

пропен 2-хлорпропан

НС≡СН + Н2 → Н2С=СН2 → Н3С–СН3

этин

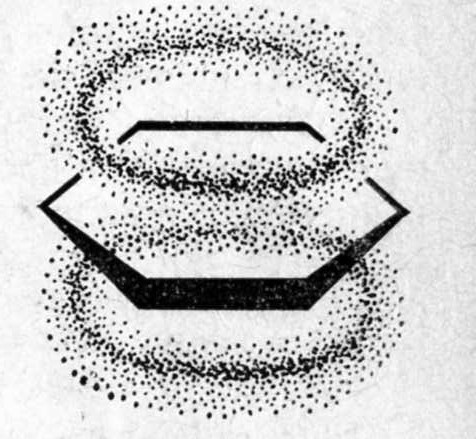
*(ацетилен)*

этен *(этилен)*

этан

+ Н2

**Ароматические углеводороды (арены)** – углеводороды общей формулы CnH2n-6.Первые представители ароматических углеводородов были выделены из природных источников и обладали своеобразным запахом, поэтому и получили название «ароматические». Важнейшим представителем ароматических углеводородов является бензол С6Н6. В молекуле бензола шесть атомов углерода, соединяясь σ-связями, образуют правильный шестиугольник. В результате сопряжения шести свободных *р*-электронов образуется единое π-электронное облако над и под плоскостью кольца:

*Рисунок 3. Электронное строение молекулы бензола*

π-Сопряжение придает особую прочность бензольному ядру и обусловливает его специфическую реакционную способность, т.е. устойчивость к действию окислителей и большую склонность к реакциям замещения. Данные свойства сопряженных систем (в частности бензола и его гомологов) в современной органической химии отражает термин «ароматичность».

CH

+ Br2 →

бензол

HC

CH

HC

CH

CH

CH

+ НBr

бромбензол

HC

HC

CH

CН

C

Br

С6Н6 + НОNО2 → С6Н5–NО2  + Н2О

бензол

нитробензол

В реакции присоединения бензол вступает только в очень жестких условиях (высокая температура, катализаторы, УФ излучение).

+ 3CI2

hν

CIHC

CHCI

CIHC

CHCI

CHCI

CHCI

гексахлорциклогексан

(*гексахлоран*)

бензол

HC

CH

HC

CH

CH

CH

* ***Контрольные вопросы и задания***

1. Какие органические соединения называются углеводородами?
2. Какие вещества называются гомологами? Приведите примеры.
3. Как классифицируют углеводороды? Приведите формулы низших гомологов алкенов, дайте их названия.
4. Запишите формулы следующих соединений:

а) 2,5-диметилпептан;

б) 2,3-диметил-5-этилгептен-1;

в) 2,5-диметилгексен-3.

1. Что называется радикалами? Напишите формулы и названия радикалов, которые можно вывести из первых трех предельных углеводородов.
2. Дайте название следующим углеводородам:

в)

СН3СНССCH2СН3

CH3

б)

СН2 = С− СН2 СНСН3

CH3

CH3

а)

СН3СН СНСН2СН3

CH3

CH2

CH3

1. Какой тип реакций характерен для предельных углеводородов - алканов? Приведите примеры.
2. В какие реакции вступают непредельные углеводороды (алкены и алкины)? Приведите примеры.
3. Что в органической химии подразумевают под термином «ароматичность»?
4. Чем обусловлена высокая химическая стойкость бензольного ядра?
5. Какой тип реакций характерен для бензола и его гомологов? Приведите примеры.

# **Природные источники углеводородов и их переработка**

Наиболее важными природными источниками углеводородов являются: каменный уголь, природный газ, нефть и попутные нефтяные газы.

**Каменный уголь** - плотная осадочная порода чёрного, иногда cepo-чёрного цвета, дающая на фарфоровой пластинке чёрную черту. Каменный уголь представляет собой продукт глубокого разложения остатков растений, погибших многие миллионы лет назад (древовидных папоротников, хвощей и плаунов, а также первых голосеменных растений). В органическом веществе угля содержится 75-92% углерода, 2,5-5,7% водорода, 1,5-15% кислорода. Международное название элемента углерода происходит от лат. carbō («уголь»).

Уголь был первым из используемых человеком видов ископаемого топлива. Высшая теплота его сгорания составляет 30,5-36,8 МДж/кг.  В 1960 году уголь давал около половины мирового производства энергии, к 1970 году его доля упала до одной трети. Использование угля увеличивается в периоды высоких цен на нефть и другие энергоносители.  Мировые геологические запасы (ресурсы) каменных углей учитываются несколькими международными организациями. На основе различных, во многом трудно сопоставимых параметров, ресурсы каменных углей варьируются от 8 до 16 трлн. тонн. Из 14,8 трлн. т мировых геологических запасов натурального топлива на долю каменных углей приходится 9,4 трлн. тонн. В России сосредоточено 5,5 % мировых запасов угля, что составляет более 200 млрд тонн. Крупнейшими перспективными месторождениями в России являются: Эльгинское месторождение (Республика Саха (Якутия)), Элегестское месторождение (Тыва).

Основной компонент природного газа – метан СН4 (75-98%). В природном газе содержатся также его ближайшие гомологи: этан С2Н6, пропан С3Н8, бутан С4Н10 и следовые количества более тяжелых легкокипящих углеводородов. Существует следующая закономерность: чем выше относительная молекулярная масса углеводорода, тем меньше его количество в природном газе. Содержание сероводорода и его органических производных (тиолов) в природном газе в сумме может достигать 5-25%. Перед транспортировкой природного газа по трубопроводам его подвергают предварительной обработке – осушке от водяных паров и очистке от серосодержащих веществ.

При сгорании природного газа выделяется большое количество теплоты – 28-46 МДж/моль, поэтому он служит энергетически эффективным и сравнительно дешевым топливом. Природный газ является также источником сырья для химической промышленности, в частности, для получения ацетилена, этилена, водорода, сажи, различных пластмасс, уксусной кислоты, красителей, медикаментов и других продуктов.

В России важнейшие месторождения природного газа находятся в Западной Сибири (Уренгойское, Заполярное), В Волго-Уральском бассейне (Астраханское, Вуктыльское, Оренбургское), на Северном Кавказе (Ставропольское).

**Попутные нефтяные газы** находятся в природе над нефтью или растворены в ней под давлением. Их состав может быть выражен примерным соотношением компонентов: метан – 31%, этан – 7,5%, пропан – 21,5%, бутан – 20%, пентан и гексан (легкокипящие жидкости) – 20%. С каждой тонной добытой нефти выделяется около 50 м3 газов, которые вплоть до середины XX века сжигали в факелах, причиняя двойной ущерб – теряли ценное сырье и загрязняли атмосферу. Пер­вым предприятием в России, на котором стали использовать попутные нефтяные газы, стала Сургутская ГРЭС. Шесть основных энергоблоков, работающих на попутном газе, были введены в строй в 1985-1988 годы. В настоящее время попутные нефтяные газы улавливают и используют как топливо (в том числе и автомобильное) и ценное химическое сырье. Для практических целей газы разделяют на смеси более узкого состава (таблица 5). Иногда их подвергают более тщательному разделению и извлекают из них индивидуальные углеводороды (этан, пропан и др.), из которых затем получают непредельные углеводороды, а на их основе – полимерные материалы.

*Таблица 5*

**Характеристика попутных нефтяных газов**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Название | Состав | Применение |
| Газовый бензин | Смесь пентана и гексана | Добавляют к бензину для улучшения запуска двигателя. |
| Пропан-бутановая фракция | Смесь пропана и бутана | В виде сжиженного газа применяется как автомобильное и др.топливо |
| Сухой газ | Сходен с природным газом | Используется для получения С2Н2 и Н2 и др. веществ, а также как топливо |

## **Нефть и ее переработка**

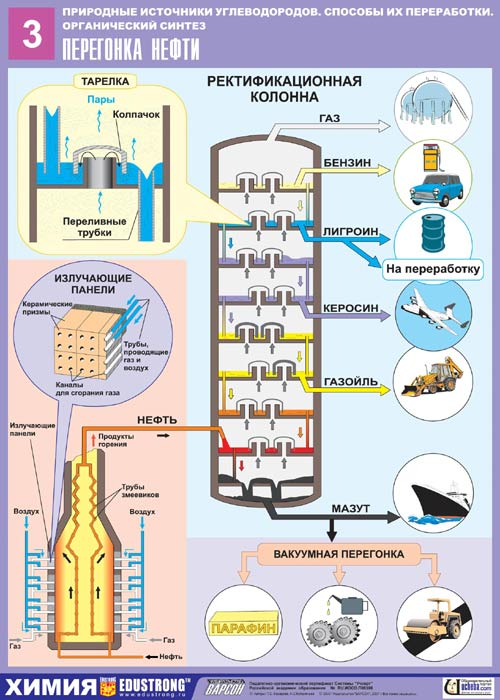
Нефть представляет собой смесь углеводородов. Это жидкость от светло-бурого до черного цвета с характерным запахом. Нефть намного легче воды и в ней не растворяется. В зависимости от происхождения, нефть может содержать большое количество алифатических, циклических или ароматических углеводородов. Так, например, бакинская нефть богата циклоалканами и содержит сравнительно небольшое количество алифатических предельных углеводородов. Значительно больше алканов в грозненской, ферганской, а также нефти штата Пенсильвания (США). Пермская нефть содержит ароматические углеводороды. В небольших количествах в состав нефти могут входить также кислородсодержащие соединения, как, например, альдегиды, кетоны, эфиры и карбоновые кислоты.

Трудно переоценить роль нефти в энергетическом балансе развитых стран. Первая скважина глубиной 45 м была заложена в 1848г. на Апшеронском полуострове, который вдается в Каспийское море в 100 км к востоку от Баку. В 1859 г. американский инженер Эдуард Дрейк разработал технологию бурения скважин для промышленной добычи нефти в штате Пенсильвания. Аналогичные методы начали применяться и в России. В 1882 г. Д. И. Менделеев сконструировал и установил Кусковском нефтеперегонном заводе под Москвой первый куб для непрерывной перегонки нефти. В 1883 г. на заводе Нобеля в Баку была введена в действие первая кубовая батарея, состоящая из ряда кубов непрерывного действия, работавших по принципу куба Менделеева.

С тех пор добыча нефти начала расти быстрыми темпами. В 1870г. мировая добыча нефти составила 700 тыс. тонн, в 1901 г. – уже 22,5 млн. тонн, в 1913 г. – 52,3 млн. тонн. В первые годы XXI века она достигла, как полагают, своего максимума – около 5 млрд. тонн в год. При этом в России только за 2012 г. добыто более полумиллиарда тонн!

В настоящее время сырьевую базу нефтедобывающей промышленности мира составляет около 30 тыс. известных месторождений. Богатейшими нефтеносными районами мира являются Ближний и Средний Восток. Главная база России по добыче нефти – Западно-Сибирская нефтеносная провинция. Нефтяные месторождения открыты и в Средней Азии, акватории Каспийского моря, Восточной Сибири и др.

При добыче нефти из недр значительное количе­ство ее не извлекается, так как выкачать из месторо­ждения всю нефть практически невозможно. В отработанных месторождениях остается в среднем 50- 55% нефти, а в отдельных случаях и до 70 % разве­данных запасов. Такое отношение к природным ресурсам ускоряет истощение их запасов. Чтобы повысить нефтеотдачу месторождений, исполь­зуют ряд приемов – подачу в нефтяные пласты воды, солевых растворов, растворов поверхностно-активных веществ и дешевых полимеров, водяного пара; вводят в скважину газовые горелки для подогрева и испа­рения воды с целью повышения пластовых давлений и др. Повышение нефтеотдачи пластов – верный путь обеспечения стабильного высокого уровня добычи нефти без необходимости освоения новых месторож­дений.



Из нефти выделяют разнообразные продукты, имеющие большое практическое значение. Вначале из нее удаляют растворенные газообразные углеводороды. Затем нефть нагревают до 320-350°С, и в виде смеси паров и жидкости она поступает в ректификационную колонну (стальной цилиндрический аппарат высотой около 40 м с горизонтальными перегородками, имеющими отверстия). Пары нефти через отверстия поднимаются вверх, при этом они постепенно охлаждаются и сжижаются. Данный процесс называют *прямой перегонкой* нефти (рисунок 4). В результате получают основные фракции, которые затем подвергаются дальнейшему разделению.

Рисунок 4. Прямая перегонка нефти

в ректификационной колонне

Основные фракции перегонки нефти следующие:

1. Собираемая от 40 до 180°С – *газолиновая фракция бензинов* – содержит углеводороды от С5Н12 до С11Н24. При дальнейшей перегонке выделенной фракции получают: *газолин, или петролейный эфир* (растворитель) –С5Н12-С6Н14 (от 30 до 80°С), бензин *авиационный, автомобильный* (от 70 до 120°С)*.* Часть бензина подается обратно в колонну для орошения поднимающихся паров.
2. *Лигроиновая фракция,* собираемая в пределах от 150 до 250°С, содержит углеводороды от С8Н18 до С14Н30. *Лигроин применяют как горючее для тракторов.*
3. *Керосиновая фракция* включает углеводороды С12Н26 – С18Н38 с температурами кипения от 180 до 300°С. *Керосин после очистки используют в качестве горючего для тракторов, реактивных самолетов и ракет.*
4. В следующей фракции получают *газойль* (выше 275°С) – *дизельное топливо.*
5. Остаток после перегонки нефти – *мазут –* содержит углеводороды с большим числом атомов углерода (до многих десятков) в молекуле. Мазут также разделяют на фракции: *соляровые масла –* дизельное топливо, *смазочные масла* (автотракторные, авиационные, индустриальные и др.), *вазелин* – основа для лекарств и косметических средств. Из некоторых сортов нефти получают *парафин* (для производства спичек и свечей).

После отгонки остается *гудрон*. Его широко применяют в дорожном строительстве.

«Нефть – продукт природы редкий, ей должно дать совершенно иное применение, чем для топлива», – писал Д. И. Менделеев, который предвидел огромный потенциал нефти прежде всего для развития химической промышленности. Менделееву также принадлежит выражение: «Нефть – не топливо, топить можно и ассигнациями». В настоящее время углеводороды, добываемые из нефти, широко используются для химического синтеза (рисунок 5). Во времена же Менделеева основными продуктами, получаемыми из нефти, были керосин и смазочные материалы. Интересно, что бензин считался в то время бесполезным и даже из-за своей взрывоопасности вредным продуктом и либо терялся из-за несовершенства системы охлаждения при пере­гонке, либо попросту уничтожался.

С изобретением двигателя внутреннего сгорания и развитием автомобилестроения потребность в бензине резко возросла. Однако в нефти его содержание не превышает 15-20 %. К тому же в бензиновых фракциях, получаемых при прямой перегонке нефти, содержатся большие количества неразветвленных алканов. Последние непригодны как горючее для современных двигателей внутреннего сгорания из-за детонации, снижающей их мощность на 13-15 %.

экол-рис26

*Рисунок 5. Некоторые химические вещества, получаемые из нефти*

Выход бензина можно значительно увеличить (до 65-70%) путем расщепления углеводородов с длинной цепью, содержащихся, например, в мазуте на углеводороды с меньшей молекулярной массой. Этот процесс называют крекингом (от английского *to crack* – расщеплять, раскалывать):

С16Н34 С8Н18 + С8Н16

гесадекан октан октен

Первую в мире установку по крекингу жидкой нефти создали в 1891 г. русские инженеры В. Г. Шухов и С. П. Гаврилов. Эта разработка опередила другие страны, в том числе США, на два десятилетия. Однако в то время еще не было спроса на бензин, и идея Шухова и Гаврилова не получила развития. В 1913 г. американский химик Уильям Бёртон получил патент на разработанный им промышленный крекинг нефти. Ему удалось получить бензин с хорошим выходом и приемлемой ценой. К 1922 г. 1600 установок Бёртона ежедневно давали 2 млн. галлонов бензина.

Различают два основных вида крекинга: *термический* и *каталитический*, сравнительная характеристика которых дана в таблице 6. Процесс каталитического крекинга был разработан в 1936 г. французским инженером Эженом Гудри, работавшим в США. В качестве катализаторов Гудри предложил использовать дешевые алюмосиликаты – комплексные соединения, содержащие во внутренней сфере алюминий и кремний: K[AlSi3O8], Ca[Al2Si2O8]. Бензин каталитического крекинга обладает более высоким качеством. Процесс его получения протекает значительно быстрее, с меньшим расходом энергии. К тому же при каталитическом крекинге образуется довольно много углеводородов с разветвленной цепью, представляющих большую ценность для органического синтеза.

Для улучшения качества бензина каталитического крекинга его подвергают дальнейшему расщеплению в присутствии катализаторов, способствующих превращению предельных углеводородов в ароматические. Данный процесс называют риформингом (от английского *to reform* – преобразовывать, улучшать).

Раньше в качестве катализаторов риформинга применяли оксиды молибдена и алюминия, сейчас используют катализаторы, содержащие платину, поэтому данный процесс называют платформингом. В основе каталитического риформинга нефтяных фракций лежат исследования выдающегося русского химика-органика Н. Д. Зелинского.

*Таблица 6*

Термический и каталитический крекинг

|  |  |
| --- | --- |
| Термический крекинг | Каталитический крекинг |
| *Расщепление молекул углеводородов протекает при высокой температуре (470–550°С).* Процесс протекает медленно, образуются углеводороды с неразветвлённой цепью атомов углерода.  В бензине, полученном в процессе термического крекинга, наряду с предельными углеводородами, содержится *много непредельных углеводородов.* Поэтому этот бензин обладает *большей детонационной стойкостью*, чем бензин прямой перегонки.  В бензине термического крекинга содержится *много непредельных углеводородов, которые легко окисляются и полимеризуются.* Поэтому этот бензин *менее устойчив при хранении.* При его сгорании могут засоряться различные части двигателя. Для устранения этого вредного действия к такому бензину добавляют антиокислители. | *Расщепление молекул углеводоро-дов протекает в присутствии катализаторов и при более низкой температуре (450–500°С).* По сравнению с термическим крекингом процесс протекает значительно быстрее, при этом происходит не только расщепление молекул углеводородов, но и их изомеризация, т. е. образуются углеводороды с разветвлённой цепью атомов углерода.  Бензин каталитического крекинга по сравнению с бензином термиче-ского крекинга обладает ещё *большей детонационной стойкостью, так как в нём содержатся углеводороды с разветвлённой цепью углеводородных атомов*.  В бензине каталитического крекинга *непредельных угле-водородов содержится* *намного меньше*, и поэтому *процессы окисления и полимеризации в нём не протекают*. Такой бензин более *устойчив при хранении*. |

* ***Контрольные вопросы и задания***

1. Какие природные источники углеводородов вам известны?
2. Что такое каменный уголь?
3. Каков состав природного газа?
4. Какие важнейшие месторождения природного газа, нефти и каменного угля вы знаете?
5. Какие преимущества по сравнению с другими видами топлива имеет природный газ?
6. Чем отличаются попутные нефтяные газы от природного газа?
7. Назовите важнейшие нефтепродукты и укажите области их применения.
8. Как различаются нефтепродукты по химическому составу?
9. Как осуществляется перегонка нефти?
10. Что такое крекинг нефти? Составьте уравнения реакций расщепления углеводородов состава С8Н18 и С12Н26 в этом процессе.
11. Почему при прямой перегонке нефти удается получить не более 20% бензина?
12. Чем отличается процесс крекинга нефти от процесса ее перегонки?
13. Чем отличается термический крекинг от каталитического? Дайте характеристику бензинов термического и каталитического крекингов.
14. Как практически можно отличить крекинг-бензин от бензина прямой перегонки?
15. Что такое риформинг и с какой целью его осуществляют?

## **Качество бензина. Октановое число**

По мере развития автомобилестроения все более актуальной становится проблема повышения качества бензина. В двигателе внутреннего сгорания поршень сначала сжимает смесь паров бензина с воздухом, а затем с помощью искры сжатая смесь поджигается, толкая поршень назад с огромной силой. Чем сильнее сжать смесь, тем мощнее будет двигатель. Однако предельные углеводороды неразветвленного строения, входящие в состав бензина, вместо сгорания со скоростью 15-60 м/с начитают взрываться – детонировать. Ударная волна детонации (ее скорость 2000-2500 м/с) многократно отражается от стенок цилиндра, создавая неприятный стук, резко снижая мощность двигателя и ускоряя его износ.

Чтобы определить антидетонационные свойства бензина в 30 гг. XX века была предложена специальная шкала, в соответствии с которой стойкость данного бензина к детонации сравнивают со стандартными смесями, состоящими из гептана нормального строения СН3–(СН2)5–СН3

и изооктана (2,2,4-триметилпентана) *–*

СН3 СН3

СН3 – С – СН2 – СН – СН3.

СН3

Изооктан весьма устойчив к детонации, и его качество принимают равным 100. Смесь паров н-гептана с воздухом при сильном сжатии легко детонирует, поэтому качество гептана как топлива принято равным нулю.

Октановое число – это содержание (в% по объему) изооктана в смеси с н-гептаном, которая по своим антидетонационным свойствам эквивалентна испытуемому бензину.

Повышению октанового числа способствуют разветвление углеводородной цепи, наличие двойной связи и появление ароматического кольца (таблица 7).

*Таблица 7*

Октановые числа некоторых углеводородов

|  |  |
| --- | --- |
| **Название углеводорода** | **Октановое число** |
| *н-Бутан* | 91,0 |
| *Изобутан* | 99,0 |
| *н-Пентан* | 61,7 |
| *Пентен-1* | 77,1 |
| *2-Метилбутан* | 90,3 |
| *2,2,3-Триметилбутан* | 101,0 |
| *2-Метилбутен-1* | 81,9 |
| *2-Метилбутен-2* | 84,7 |
| *Бензол* | 111,6 |

Бензин, получаемый из нефти путем прямой перегонки, имеет низкое октановое число – в пределах 41-56, в зависимости от качества исходной нефти. У бензина термического крекинга октановое число повышается до 65-70, каталитического крекинга – до 75-81. У бензина, получаемого путем риформинга октановое число еще выше и равно 77-86.

Для дальнейшего улучшения качества в бензин вводят так называемые высокооктановые компоненты. К ним относятся ароматические углеводороды с короткой разветвленной боковой цепью, например, изопропилбензол (кумол) С6Н5СН(СН3)2. Другая добавка – это алкилат, представляющий собой смесь насыщенных углеводородов изостроения, получаемый алкилированием изобутана непредельными углеводородами – алкенами, в основном бутенами. В результате образуется смесь изооктанов, например:

СН3СН(СН3)2 + СН3СН = СНСН3 СН3С(СН3)2СН(СН3)СН2СН3

(2,2,3-триметилпентан);

СН3СН(СН3)2 + (СН3)2С = СН2 СН3С(СН3)2СН2СН(СН3)2

(2,2,4-триметилпентан).

Алкилат имеет октановое число не менее 90-91,5.

Очень эффективно введение в бензин кислородсодержащих добавок, так называемых *оксигенатов*, например, метил-*трет*-бутилового эфира СН3 – О – С(СН3)3 - нетоксичной жидкости с октановым числом 117. В бензин можно добавлять до 11% этого эфира без снижения эксплуатационных характеристик данного бензина.

Чтобы повысить октановое число бензина, долгое время использовали и другой метод: добавляли в него специальные вещества – антидетонаторы. Самым первым среди них являлся сравнительно недорогой и очень эффективный тетраэтилсвинец Pb(C2H5)4 – бесцветная очень токсичная жидкость. Чтобы образовавшиеся при сгорании тетраэтилсвинца оксиды свинца не отлагались на внутренних деталях двигателя, в бензин одновременно вводили специальный «выноситель», этилбромид С2Н5Br и дибромпропан С3Н6Br2, в количестве 0,3-0,4%. В присутствии этих веществ свинец выносится вместе с выхлопными газами в виде бромида свинца PbBr2. Смесь тетраэтилсвинца с этилбромидом или дибромпропаном называется *этиловой жидкостью*, а бензин с такой добавкой называется *этилированным*. Чтобы отличить этилированный бензин от обычного, его окрашивают. Добавка всего 0,1% тетраэтилсвинца может повысить октановое число бензина на 10 единиц. В авиационные бензины добавляют до 0,3% тетраэтилсвинца. Стандартные смеси изооктана с добавкой тетраэтилсвинца также используют для оценки бензина с октановым числом выше 100.

*Таблица 8*

**Требования к характеристикам автомобильного бензина**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Характеристики  автомобильного бензина | Нормы в отношении бензина «евро» | | | |
|  | класса 2 | класса 3 | класса 4 | класса 5 |
| Массовая доля серы, мг/кг, не более | 500 | 150 | 50 | 10 |
| Объемная доля бензола, %, не более | 5 | 1 | 1 | 1 |
| Концентрация железа, мг/дм3, не более | отсутствие | отсутствие | отсутствие | отсутствие |
| Концентрация марганца, мг/дм3, не более | отсутствие | отсутствие | отсутствие | отсутствие |
| Концентрация свинца, мг/дм3, не более | отсутствие | отсутствие | отсутствие | отсутствие |
| Массовая доля кислорода, %, не более | - | 2,7 | 2,7 | 2,7 |
| Объемная доля углеводородов, %, не более: |  |  |  |  |
| ароматических | - | 42 | 35 | 35 |
| алкенов | - | 18 | 18 | 18 |
| Октановое число, не менее | 92 | 95 | 95 | 95 |
| Давление паров, кПа, не более: |  |  |  |  |
| в летний период | - | 45-80 | 45-80 | 45-80 |
| в зимний период | - | 50-100 | 50-100 | 50-100 |
| Объемная доля оксигенатов, %, не более: |  |  |  |  |
| метанола | - | отсутствие | отсутствие | отсутствие |
| этанола | - | 5 | 5 | 5 |
| изопропанола | - | 10 | 10 | 10 |
| третбутанола | - | 7 | 7 | 7 |
| изобутанола | - | 10 | 10 | 10 |
| эфиров, содержащих 5 или более атомов углерода в молекуле | - | 15 | 15 | 15 |

Однако Pb(C2H5)4 – соединение высокотоксичное: предельно допустимая концентрация его паров в воздухе равна всего 0,005мг/м3. Ядовитые соединения свинца сильно загрязняют пришоссейные участки земли. Все это привело к полному запрещению этилированного бензина в странах Евросоюза и к значительному ограничению его применения в качестве автомобильного топлива в ряде других стран.

В России требования к выбросам вредных веществ автомобильной техникой определены техническим регламентом «Экологическая безопасность колёсных транспортных средств, выпускаемых в обращение на территории Российской Федерации, в отношении выбросов вредных (загрязняющих) веществ», принятым 12.10.2005 г. В таблице 8 представлены требования технического регламента к качеству автомобильных бензинов.

В настоящее время разработаны другие, менее токсичные антидетонаторы, например, Fe(C2H5)2, Mn(CO)3(C2H5), [Ni(CO)(C2H5)]2. К сожалению, эти антидетонаторы пока не нашли широкого применения из-за слишком высокой себестоимости и сложностей при эксплуатации: они образуют твердый нагар на стенках цилиндров в значительно бóльших количествах, чем тетраэтилсвинец.

Таким образом, современный автомобильный бензин – это сложная смесь углеводородов, полученных в различных процессах переработки нефти, и специальных добавок.

Для ракетных и дизельных двигателей, наоборот, наиболее ценными является топливо с нормальной цепью углеродных атомов, обладающее наименее низкой температурой воспламенения. Это качество принято оценивать *цетановым числом*. Углеводород н-С16Н34 имеет цетановое число 100, а легко воспламеняющийся метилнафталин – 0. Таким образом, цетановое число представляет собой содержание (в % по объему) н-гексадекана (цетана) в смеси с метилнафталином, которая по температуре воспламенения эквивалентна испытуемому дизельному или ракетному топливу.

## **Очистка моторного топлива и смазочных масел**

Моторное топливо не должно содержать соединений серы (например, тиолов) и легкополимеризующихся ненасыщенных веществ, поскольку их наличие способствует коррозии и вызывает закупоривание вследствие образования каучукоподобных полимеров.

В настоящее время бензины, полученные каталитическим крекингом, не содержат серы. Из дизельного горючего соединения серы удаляют каталитически, например, путем обработки водородом в присутствии молибденовых катализаторов при 360° С и давлении около 15 атмосфер. В результате образуется сероводород.

Особенно вредной примесью в моторном топливе являются диеновые углеводороды (диолефины), которые удаляют либо промыванием 90% серной кислотой, либо полимеризацией над каолином при температуре 120-250° С под давлением. Моторное топливо, как видно из табл. 8, содержит алкены (олефины), необходимые для достижения высокого октанового числа, которые стабилизируют добавкой антиоксидантов, например, алкилированных фенолов.

Высококачественные смазочные масла должны быть свободны от олефинов (они ускоряют старение масла) и содержать возможно мéньшее количество ароматических соединений, обладающих нежелательным изменением вязкости при повышении температуры. Из масла необходимо также удалять высшие *н*-алканы (асфальты), так как зимой при низких температурах, они выкристаллизовываются и вызывают загустевание масла. Наличие в масле асфальтовых фракций может также приводить к образованию кокса. В настоящее время очистку проводят преимущественно путем избирательного растворения: например, масла обрабатывают при -10° С жидким SO2, в результате растворяются главным образом алкены и ароматические соединения. При обработке жидким пропаном под давлением при температуре +30° С отделяются асфальты, а при -30° С выкристаллизовываются оставшиеся высшие парафины. Окисляемость масел и связанные с ней загустевание и коррозию уменьшают прибавлением антиоксидантов: алкилированных фенолов или производных *п*-фенилендиамина.

* ***Контрольные вопросы и задания***

1. Что представляет собой бензин?
2. Что такое октановое число, какое свойство бензинов оно характеризует?
3. Рассчитайте октановое число и объем кислорода при н.у., необходимый для полного сгорания смеси, образованной из 100 л изооктана и 400 л гептана.
4. Рассчитайте октановое число и объем кислорода, взятого при н.у., необходимого для полного сгорания смеси, образованной из 2000 л изооктана и 700 л гептана.
5. Какие структурные особенности углеводородов способствуют повышению октанового числа?
6. Что такое высокооктановые компоненты? Какие соединения к ним относятся?
7. Что такое антидетонаторы? Какие вещества-антидетонаторы вам известны?
8. Что называют «этиловой жидкостью»? Как отличить этилированный бензин от обычного?
9. Каковы требования технического регламента к качеству современных бензинов?
10. Что такое цетановое число? Какое свойство топлива оно характеризует?
11. Каким образом производят очистку моторного топлива от соединений серы?
12. Каким образом производят очистку моторного топлива от диолефинов?
13. Каким образом производят очистку смазочных масел от нежелательных примесей?

# **Источники углеводородного сырья в будущем**

Прогнозируя запасы природного газа, обычно в расчет не принимаются залежи газовых гидратов, которые являются нетрадиционным источником газового сырья. Газовые гидраты представляют собой клатратные соединения, образованные включением молекул, которые называют «гостями» в полости кри­сталлического каркаса, образованного молекулами другого вещества – «хозяина». В газовых гидратах молекулами-«гостями**»** являются углеводороды, а «хозяевами» – молекулы воды. По своему внеш­нему виду газовые гидраты напоминают снег, однако они могут существовать и при положительной темпе­ратуре при высоком давлении. Содержание алканов в газовых гидратах может быть достаточно велико. В единице объема гидрата метана количество моле­кул СН4 приближается к его содержанию в сжиженном метане. Гидраты метана достаточно неустойчивы: они могут существовать при температуре –10°С или при высоком давлении. Такие условия для суще­ствования газовых гидратов реализуются на дне Ми­рового океана, в подземных пластах. По самым скромным оценкам залежи газовых гидратов превы­шают запасы нефти, газа и угля вместе взятых во всех известных в настоящее время месторождениях мира. В то же время, чтобы сделать метан газовых гидратов доступным для практического использования, необ­ходимо не только найти такие доступные месторож­дения, но и разработать эффективные и рентабельные пути их эксплуатации.

Известно, что запасы угля на Земле в 10 раз превышают запасы нефти. При истощении запасов нефти из угля могут быть получены газообразные и жидкие углево­дороды путем пиролиза угля или газификации с по­следующей конверсией синтез-газа, а также прямым сжижением методом гидрогенизации (присоединения водорода).

Нагревание угля без доступа воздуха до 900-1100 °С –**пиролиз** – издавна использовалось не только для получения кокса[[2]](#footnote-2), но и коксового газа, который впервые был применен для освещения в 1798 г. в Англии и использовался для этой цели более 100 лет. Из 1т угля при пиролизе получают примерно 300-350 м3 коксового газа, содержащего 55-60% водоро­да, 20-30 % метана, 5-7 % оксида углерода (II) и небольшие количества других углеводородов, углеки­слого газа, азота и кислорода. При коксовании получают также около 30 кг каменноугольной смолы на 1 т угля, содержащей целый ряд ароматических углеводородов и их производных: нафталин, антра­цен, фенантрен, фенол и др. Однако общий выход углеводородов при пиролизе слишком мал, чтобы ис­пользовать этот способ трансформации угля в угле­водородное сырье.

экол-формул20

*Рисунок 6. Процессы получения углеводородов из каменного угля*

Процесс **газификации** угля, известный также уже более 130 лет, основан на превращении его в горю­чие газы путем окисления парами воды, воздухом, кислородом или диоксидом углерода при температуре 800-1400°С. При этом в газ переходит до 70-80% твердого топлива, а в золь­ном остатке практически не остается органических соединений:

С + О2 → СО2,

С + СО2→2СО,

С + Н2О → СО + Н2.

В настоящее время усилия ученых и инженеров направлены на создание крупнотоннажных экономи­чески выгодных и экологически безопасных устано­вок газификации, позволяющих перерабатывать любые сорта угля. Один из прогрессивных вариантов гази­фикации – подземная газификация угля, предложен­ная еще Д. И. Менделеевым. Со временем, когда природный газ станет менее доступным, получение синтез-газа (CO и Н2) на основе угля может стать экономически оправдан­ным.

Полученный на базе угля синтез-газ в присутствии катализаторов может быть превращен в смесь насы­щенных и олефиновых углеводородов (алкенов), которые мож­но использовать как моторные топлива (синтез Фишера-Тропша). На первой ступени синтеза (катализатор – Co, 200°С, 1МПа) обыч­но получаются углеводороды нормального строения с невысокими октановыми числами (выход бензина 25 %). На второй ступени (катализатор – Fe, 250°С, 3МПа) получается бензин с выхо­дом до 55 %, состоящий преимущественно из алкенов разветвленного строения:

nCO +(2n+1)H2 → CnH2n+2 + nH2O,

I

nCO +2nH2 → CnH2n + nH2O;

2nCO +(n+1)H2 → CnH2n+2 + nСO2,

II

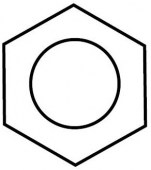
2nCO +nH2 → CnH2n + nСO2.

Из-за низкой производительности известных ката­лизатор­ов и невысоких октановых чисел получаемой бензиновой фракции этот процесс пока еще эконо­мически невыгоден для получения синтетических жидких топлив, которые пока целесообразнее получать из нефти.

Использование кремнийсодержащих цеолитовых катализаторов позволяет направить процесс в сторо­ну синтеза преимущественно углеводородов состава С5–С10 с температурой кипения выше 200°С. На основе такого процесса в Новой Зеландии работает завод по производству бензина мощностью 570 тыс. т в год.

Прямая гидрогенизация угля, осуществляемая при высоких температурах (400-500°С) в атмосфере во­дорода, сопровождается его деструкцией с последую­щей гидрогенизацией. Бурый уголь содержит 4-6 % водорода, при гидрогенизации угля его содержание повышается. На производство 1 т бензина расходуется 1,4 т угля и 1500 м3 водорода. Простейшие процессы, протекающие при гидрогенизации углей, можно представить следующими уравнениями:

R’ – CH2 – CH2 – R’’+ H2 → R’ – CH3 + R’’ – CH3;



CH3

CH3

+H2

+ 3H2 → → →

CH3

→ CH3 – CH – CH2 – CH2 – CH3.

Огромные потенциальные ресурсы углеродсодержащего сырья содержатся и в бытовых отходах, твердых и жидких отходах деревообрабатывающей и химической промышленности, сельскохозяйственной и других отраслей. Однако если указанных источников уг­леводородного сырья не хватит для нужд будущего человечества, то ему придется воспользоваться углеродсодержащим соединением, количество которого практически неисчерпаемо – диоксидом углерода.

В будущем, если водородная энергетика[[3]](#footnote-3) обеспечит химическую промышленность достаточным количеством водорода, диоксид углерода может стать источником сырья крупнотоннажных химических производств, в том числе углеводородов.

2Н2+СO2**→**СН2O + Н2O

ЗН2 + СО2 **→**СН3ОН + Н2О

4Н2+СO2 **→**СН4+2Н2О

Таким образом, несмотря на истощение запасов ископаемого углеводородного сырья, имеются все основания считать, что, используя запасы угля, газо­вых гидратов­, а также, развивая водородную энерге­тику­, человечество способно обеспечить себя в будущем углеводородным сырьем.

* ***Контрольные вопросы и задания***

1. Какие источники углеводородного сырья могут быть использованы в будущем?
2. Что называют «газовыми гидратами» и где располагаются их залежи?
3. В чем заключается процесс пиролиза каменного угля? Какие вещества можно получить из кокса и коксового газа?
4. В чем заключается процесс газификации каменного угля? Какие вещества можно получить в результате газификации?
5. Как осуществляется синтез Фишера-Тропша?
6. В чем заключается процесс гидрогенизации угля? Какие вещества можно получить в результате гидрогенизации?
7. Какое вещество с развитием водородной энергетики может стать источником углеводородов?

# **РАЗДЕЛ 3. ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ**

# **Высокомолекулярные соединения**

Человеческое общество по мере своего развития входит во все большую зависимость от сырьевых ресурсов окружающей природной среды. Масштабы потребления некоторых веществ минерального происхождения уже в недалеком будущем могут превысить естественные возможности природы. Кроме того, с развитием новых отраслей промышленно­сти все чаще возникает потребность в материалах с таким комплексом свойств, сочетания которых невоз­можно достигнуть на базе известных веществ. При­родные и получаемые при их переработке материалы все меньше удовлетворяют запросы современных технологий.

Совершенно новые перспективы в плане создания материалов с заданными свойствами открывает хи­мия высокомолекулярных соединений (ВМС).

**Высокомолекулярные соединения** − вещества, имеющие молекулярную массу от нескольких тысяч до нескольких миллионов. К ним относятся как синтетические полимеры, так и вещества природного происхождения − целлюлоза, крахмал, белки, нуклеиновые кислоты и др.

К ВМС принято относить вещества с молекулярной массой более 5000, а к низкомолекулярным (НМС) − менее 500. Вещества с промежуточными значениями молекулярной массы (500-5000) называют **олигомерами**. Макромолекулы, построенные из одинаковых, многократно повторяющихся, групп атомов, являющихся элементарными мономерными звеньями, называются **высокополимерами**, или просто **полимерами** (греч. πολύ-  много; μέρος — часть). Число элементарных звеньев, соединенных в полимерную цепь, называется **степенью полимеризации** (***n***). Произведение степени полимеризации на молекулярную массу элементарного звена (М*зв*) определяет молекулярную массу полимера (М*пол*):



Понятия «ВМС» и «полимер» не всегда совпадают. Полимеры с молекулярной массой более 5000 всегда представляют собой ВМС. Если ВМС построены из различных элементарных звеньев, с неопределенным их соотношением, то понятие «полимер» к ним не следует применять. Некоторые природные ВМС, например крахмал, целлюлоза, являются полимерами. Другие природные вещества, например белки, по составу и расположению отдельных фрагментов весьма неоднородны и для их обозначения следует использовать термин «ВМС».

Полимеры, состоящие из одинаковых элементарных звеньев, но отличающиеся по молекулярной массе, называются **полимергомологами**. По химическому составу различают **гомополимеры**, молекулы которых состоят из одинаковых элементарных звеньев, и **сополимеры**, содержащие два и более типов звеньев.

Наиболее протяженный участок полимерной макромолекулы называют **главной цепью**. Если главная цепь макромолекулы содержит одинаковые атомы, то такой полимер называют **гомоцепным**, а если разные − то **гетероцепным**. Среди гомоцепных наиболее распространены **карбоцепные** полимеры, главная цепь которых содержит только атомы углерода (полиэтилен, полистирол и др.). Природные ВМС являются, как правило, гетероцепными, главные цепи которых могут содержать атомы азота (белки) или кислорода (полисахариды). Гетероцепными являются также синтетические волокна.

Химический состав полимеров обычно выражают, записывая в скобках формулу элементарного звена с указанием за скобкой степени полимеризации. Например:

CH3

COOCH3

[–CH2–CH2–]n – CH2– C –––– [–CH2–CH2–NH–]n

n

полиэтилен полиметилметакрилат полиэтиленимин

Существует два основных способа получения синтетических полимеров − **полимеризация** и **по­ликонденсация­.**

Реакция **полимеризации** представляет собой частный случай реакции присоединения и заключается в соединении между собой большого числа молекул мономеров, содержащих кратные связи или неустойчивые циклические группировки, без выделения каких-либо побочных продуктов. В результате мономер и полимер имеют один и тот же элементарный состав.

Соединение молекул мономеров при их взаимодействии проходит по месту разрыва кратных связей или неустойчивых циклов. Например, начальные стадии образования полиэтилена проходят по следующей схеме:

СН2=СН2 +СН2=СН2 СН3-СН2-СН=СН2 +СН2=СН2 СН3-СН2-СН2-СН2-СН=СН2 и т.д.

При образовании полимера основную массу продукта составляют фрагменты –СН2–СН2–, концевые группы в составе которого не обозначаются, а процесс полимеризации выражается уравнением:

n CH2=CH2 → [–CH2–CH2–]n

этилен полиэтилен

В зависимости от степени полимеризации из одних и тех же мономеров можно получать вещества с различными свойствами. При ***n***=20 полиэтилен является жидкостью, обладающей смазочными свойствами; при  ***n***=1500–2000 полиэтилен – твердое вещество, гибкий пластичный материал, из него изготавливают пленку, бутылки, посуду, эластичные трубы; при ***n***=5000–6000 полиэтилен – твердое непластичное вещество, используемое для получения готовых литых изделий, жестких труб и прочных нитей.

В зависимости от природы мономеров и условий реакции полимеризация может проходить или по радикальному, или по ионному механизму.

При полимеризации мономеров с кратными углерод-углеродными связями в молекулах образуются **гомоцепные** полимеры (например, полиэтилен), а с неустойчивыми циклами или кратными связями углерод-гетероатом − **гетероцепные**:

СН2-СН2 [-CН2-СН2-О-]n

О

этиленоксид полиэтиленоксид

Высокомолекулярный полиэтиленоксид применяют как флокулянт и коагулянт при обогащении руд, отделении и концентри-ровании осадков, взвесей, бумажной массы, угольной пыли, а также как агент для снижения гидродинамического сопротивления (до 70% при концентрации полимера 10-3% и ниже) в технике и медицине при инъекциях. Водорастворимые пленки из полиэтиленоксида используют для упаковки пищевых продуктов, красок и чернил, агрохимикатов. Кроме того, полиэтиленоксид – агент, повышающий эффективность вторичной нефтеотдачи,  связующее  и загуститель в латексах и красках, основа для ионопроводящих композиций (в смесях с неорганическими солями).

# Другим примером получения гетероцепного полимера является реакция полимеризации формальдегида:

nСН2 = О → [–CH2–O–]n

формальдегид полиформальдегид (*полиоксиметилен*)

Полиформальдегид – сверхпрочный материал – используют в качестве заменителя металлов и сплавов в конструкциях: для изготовления шестерен, вкладышей подшипников скольжения, деталей автомобилей, корпусов бытовой техники, электротехнических деталей и арматуры.

Для получения полимеров, широко применяемых в технике и для бытовых целей, используют следующие соединения:

Пропилен СН2=СН – СН3.

Схема полимеризации:

nСН2=СН –СН3 →(-СН2-СН-)n

СН3

полипропилен

Из полипропилена изготавливают трубы, шланги, сосуды, тару для сельскохозяйственных продуктов и удобрений, многие бытовые предметы, также синтетическое волокно.

Винилхлорид CH₂= CHCl.

Схема полимеризации:

поливинилхлорид (ПВХ)

nCH₂=CHCl→(-CН2 -СН-)n

Cl

ПВХ применяется для электроизоляции проводов и кабелей, производства труб, пленок, натяжных потолков, искусственных кож, поливинилхлоридного волокна,  линолеума, обувных пластикатов, мебельной кромки, профилей для изготовления окон и дверей. Ранее применялся для производства грампластинок (т. н. «виниловых»). Поливинилхлорид также часто используется в одежде и аксессуарах для создания подобного коже материала, отличающегося гладкостью и блеском. Такая одежда широко распространена в альтернативных направлениях моды. Поливинилхлорид используют как уплотнитель в холодильниках, вместо относительно сложных механических затворов. Это дало возможность применить магнитные затворы в виде намагниченных эластичных вставок, помещаемых в баллоне уплотнителя.

Также ПВХ находит широкое применение в пиротехнике как донор хлора, необходимого для создания цветных огней.

Тетрафторэтилен СF2=СF2 .

Схема полимеризации:

n СF2=CF2 → (-CF2-СF2-)n политетрафторэтилен

Политетрафторэтилен (фторопласт, или тефлон[[4]](#footnote-4)) – химически стойкий материал, используется для транспортировки агрессивных жидкостей. Фторопласт применяют в химической, электротехнической и пищевой промышленности, в медицине, в транспортных средствах, в военных целях, в основном в качестве покрытий. Наибольшую известность тефлон получил благодаря широкому применению в производстве посуды с антипригарным покрытием. Сополимеры на основе политетрафторэтилена применяются для изготовления мембранных материалов, используемых в технологиях очистки воды, получения щелочи и хлора.

Акрилонитрил СН2=СН-СN.

Схема полимеризации:

полиакрилонитрил

n СН2=СН-СN → (-CН2-СН-)n

СN

Полимеры на основе акрилонитрила бесцветны, светостойки и прозрачны, используются для получения органического стекла. Акрилонитрил является одним из исходных мономеров для получения синтетических волокон, бензостойких синтетических каучуков и особо прочных пластмасс.

Метилметакрилат

СН2=C –СOOCH3.

СН3

Схема полимеризации:

nСН2=C –СOOCH3 →

СН3

CH3

(-CH2-C-)n

СOOCH3

полиметилметакрилат (ПММА)

Полиметилметакрилат[[5]](#footnote-5) применяют для производства прозрачных стекловидных пластических масс – органического стекла и искусственных тканей. Полиметилметакрилатное стекло отличается от обычного силикатного гораздо бóльшей прозрачностью, легкостью, прочностью и способностью пропускать УФ-лучи (74% и 3% соответственно), что позволяет применять его в автомобильной и авиационной промышленности. Оконные стекла из ПММА могут достигать в толщину 33 см, и при этом они будут идеально прозрачными. Это делает полиметилметакрилат превосходным материалом для изготовления больших аквариумов, стекла которых должны быть достаточно толстыми, чтобы выдерживать высокое давление, создаваемое десятками тысяч тонн воды. Самое большое монолитное оконное стекло в мире, окно для наблюдений в аквариуме в заливе Монтеррей, штат Калифорния, сделано из одного большого куска ПММА, размеры которого составляют 16.6 м в длину, 5.5м в высоту, и 33 см в толщину.

СтиролС6Н5СН=СН2.

Схема полимеризации:

СН=СН2  - СН-СН2-

**n**

n

стирол (*винилбензол*) полистирол

Полистирол используют для изготовления диэлектрических материалов, устойчивых в условиях низких и высоких температур, а также различных бытовых предметов: расчесок, игрушек и др.

Реакции полимеризации используются также в производстве синтетических каучуков[[6]](#footnote-6), об­ладающих совершенно уникальными свойствами. Синтетический каучук получают с помощью реакции полимеризации бутадиена-1,3, 2-метилбутадиена-1,3, 2-хлорбутадиена-1,3 или сополимеризацией перечисленных диеновых углеводородов со стиролом (С6Н5–СН=СН2), с акрилонитрилом (СН2**=**СН**–**СN) и другими непредельными соединениями. Для превращения каучука в резину требуется введение 4-5 % серы от массы каучука (вулканизация). Резина, полученная на основе каучуков, используется для изготовления шин, необходимых для производства автомобилей, самолетов и сельскохозяйственных машин. При добавлении 30-50 % серы из каучука получают эбонит, используемый в качестве изоляционного материала.

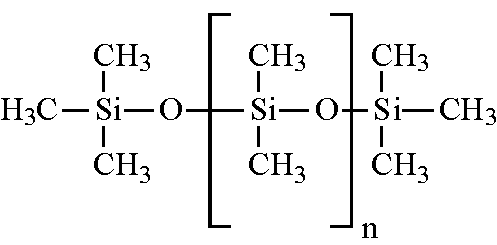
Бутадиен-1,3 СН2= СН – СН = СН2.

Схема полимеризации:

nСН2= СН – СН = СН2→(– СН2 – СН = СН – СН2 – )n

синтетический каучук

Большое значение в настоящее время приобрели силиконовые каучуки - высокомолекулярные, кислородосодержащие кремний-органические соединения. Простейший представитель силиконов - полидиметилсилоксан:



Степень полимеризации в структуре может достигать 15 тысяч. В зависимости от длины цепи полимера, получаются вещества с различными физическими свойствами. Вязкость таких соединений возрастает по мере увеличения длины, чему соответствует переход от очень подвижных, похожих на бензин, жидкостей к более вязким маслам и, наконец, к смолообразным веществам. Силиконы подразделяют на жидкости, пластомеры и смолы. Применяются в качестве различных масел, охлаждающих жидкостей и т.п. Используются также как герметики. Жидким силиконом пропитывают нейлоновую ткань для подушек безопасности автомобилей с целью усиления водоотталкивающих свойств. Силиконовые каучуки (полидиалкилсилоксаны) и резины также нашли широкое применение, как различные уплотнения, прокладки, а также для создания прочных устойчивых покрытий. Силиконовый каучук, будучи физиологически совер­шенно безвредным, сохраняет свои свойства в широ­ком интервале температур от −55°С до 180°С, применяется, например, для изготовления искус­ственного сердца.

**Поликонденсация** - процесс образования макромолекул, протекающий путем взаимодействия молекул одинакового или разного строения, содержащих две и более функциональных группы, и сопровождающийся **выделением низкомолекулярных продуктов** − воды, аммиака, спиртов, солей, кислот и т.д. Поэтому, в отличие от полимеризации, при поликонденсации элементарный состав полимеров не совпадает с составом мономеров. При поликонденсации дифункциональных соединений образуются линейные или циклические высокомолекулярные продукты, а из три- и тетрафункциональных − ВМС пространственного строения.

Типичным примером реакции конденсации является реакция этерификации между монофункциональными соединениями кислоты и спирта:

СН3-С

О

ОСН3 .

О

ОН

+ СН3ОН -НОН СН3-С

Если молекулы каждого из реагирующих веществ содержат не менее двух функциональных групп, то реакция конденсации может повторяться сколько угодно.

Примером реакции поликонденсации является взаимодействие фенола с формальдегидом с образованием фенолформальдегидной смолы:

+ (n-1)CH2 = O**→**

(n-2)

ОН

ОН

ОН

ОН

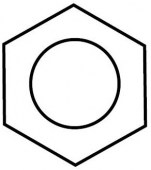
CH2

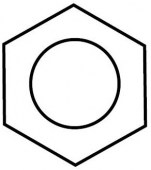
CH2

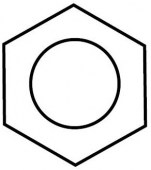
n

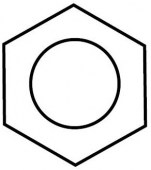
+

+ (n-1) H2O.









+

**Фенолформальдегидная смола** обладает высокой механической устойчивостью и прочностью, коррозионной устойчивостью и высокими электроизоляционными свойствами. Применяют для изготовления строительных и отделочных материалов (ДВП, ДСП, ламинат, паркет), различных синтетических клеев, лаков, полимерных изделий, которые применяются в электротехнике, а также тормозных накладок и различных видов подшипников. Еще одним видом товаров, который изготавливается из фенолформальдегидной смолы, являются бильярдные шары.

**Нейлон** (найлон) – синтетическое волокно – получают из расплавов полиамидов.

Нейлон 6,6 синтезируется поликонденсацией адипиновой кислоты и гексаметилендиамина:

n COOH– C4H8 – COOH + n H2N (-CH2-)6 NH2  CO - C4H8 – CO – NH - (-CH2-)6 – NH +2H2O n

нейлон 6,6

Синтез нейлона 6 (капрона) из капролактама проводится гидролитической полимеризацией капролактама по механизму «раскрытие цикла – присоединение»:

O

n

NH

НN

O

нейлон 6

n

Нейлон обладает высокой прочностью, износостойкостью, формоустойчивостью, низкой гидроскопичностью, устойчивостью к действию микроорганизмов, высокой эластичностью, хорошо окрашивается, легко стирается, быстро сохнет, имеет высокие противопожарные показатели. В промышленности нейлон применяется для изготовления втулок, вкладышей, пленок и тонких покрытий. Нейлон, нанесенный на трущиеся поверхности в виде облицовки или тонкослойного покрытия на тонкие металлические втулки, вкладыши и корпуса подшипников, повышает их эксплуатационные качества. Нейлон, как правило, используется при производстве изделий, которым требуется прочность и надежность в эксплуатации. Из него изготавливают современные подушки безопасности для автомобилей. Воздухозаборные коллекторы автомобилей прежде изготавливали из металла, но в наши дни их часто производят из нейлона 6 на 30-35% армированного стекловолокном. Нейлон 6,6 и 4,6 также используются для производства коллекторов. Замена металла в коллекторах нейлоном снижает издержки производства на 30%, уменьшает массу детали на 50%, снижает системные издержки за счет интеграции деталей и повышает эффективность использования топлива. Для изготовления воздухозаборников компания DSM поставляет марку нейлона 6 обладающего высокой текучестью под торговым названием Akulon. Другим часто встречающимся применением нейлона 6 являются крышки двигателей. По сравнению с другими видами нейлона, нейлон 6 позволяет проектировать детали с более тонкими стенками, более привлекательным внешним видом поверхности и более широким производственным окном благодаря высокой текучести и более низкому давлению литья. Нейлон 6,6 нашел свое применение в системах охлаждения автомобилей, где он позволяет объединить в одном производстве различные детали, прежде производившиеся из алюминия и пластмассы. Нейлон 6 также применяется при производстве внешних деталей автомобилей. Сюда относятся дверные ручки, внешние зеркала, передние решетки, топливные крышки и пробки, а также колпаки колес.

По прогнозам полимеры и в будущем будут играть огромную роль, в том числе и в автомобилестроении. Полимерам отдается предпочтение в связи с их дешевизной и легкостью переработки. Например, полиолефины превра­щаются в готовые изделия при повышенной темпера­туре, когда при размягчении их можно перерабатывать методом литья, прессования или формовки, а при ох­лаждении они обратно твердеют. Такие полимеры называют **термопластичными**. Достоинством термо­пластичных пластмасс является то, что они после употребления могут быть подвергнуты повторной пе­реработке. Легкая перерабатываемость и широкий спектр исполь­зования обусловили в последние годы расширение производства термопластов: к 2010 г. их доля в миро­вом производстве составила более 80 %.

**Термореактивные** полимеры, в отличие от термо­пластов, при нагревании утрачивают пластичность, становятся неплавкими и нерастворимыми, так как вследствие химического взаимодействии между макромолекулами образуется полимерный каркас, поли­мер приобретает пространственную структуру. Такие полимеры не могут быть повторно переработаны, но они имеют свои достоинства − повышенную твер­дость, износостойкость, термическую устойчивость.

Создание новых полимерных материалов с улуч­шенными и принципиально новыми свойствами про­должается. Очень перспективными являются материалы, созданные на основе полимерных смесей и сплавов, сложных композиционных материалов, в основе которых лежит полимерная мат­рица. Масштабы открывающихся при этом перспектив сравнимы с переходом метал­лургии от индивидуальных металлов к сплавам целе­вого назначения. Уже сейчас на основе синтетических волокнистых материалов созданы новые высокопроч­ные материалы − композиты. Жесткость и высокая удельная прочность предопределили области их исполь­зования − строительство, авиаци­онная техника, автомобилестроение и т.д.

В настоящее время принято судить о качестве автомобиля при прочих равных условиях − надежности, экономично­сти, комфортабельности − по общему количеству используе­мых в нем полимерных материалов. В мировом автомобилестроении средняя «пластмассоемкость» автомобиля составляет 75 кг, а в некоторых моделях доходит до 120 кг. Применение 1 т пластмасс позволяет экономить 5-6 т металла, вы­свобождает ~25 м3 деловой древесины.

Новые материа­лы зачастую оказываются лучше традиционных, надежнее, долговечнее. Например, стальная труба может выйти из строя через 3-5 лет, а в особо жестких условиях эксплуатации − через 1,5-2 года, в то время как пластмассо­вые трубы служат 20-30 лет.

Из полиэфирных волокон с включенным в них титаном созданы ткани, способ­ные выдерживать температуру 1200 °С. Очевидно, что из известных натуральных волокон создать такую ткань совершенно невозможно.

Развитие химии полимеров обеспечило снижение расхода древесины на нужды мебельной промышлен­ности и строительства. Создание композиционных материалов на основе полимеров и древесины позво­лило использовать не только малоценные породы, но и отходы древесины вплоть до опилок.

* ***Контрольные вопросы и задания***

1. Какие вещества относятся к высокомолекулярным соединениям?
2. В чем заключается отличие терминов «ВМС» и «полимер»?
3. Дайте определение степени полимеризации.
4. Как можно рассчитать молекулярную массу полимера?
5. Что такое полимергомологи, гомополимеры, сополимеры?
6. В чем заключается отличие между гомоцепными и гетероцепными полимерами?
7. Какие основные способы получения синтетических полимеров вам известны?
8. Напишите схему получения полиэтилена. Какими свойствами обладает полиэтилен в зависимости от степени полимеризации?
9. Напишите реакцию полимеризации формальдегида. Каковы области применения полиформальдегида?
10. Приведите схему получения поливинилхлорида. Где используют ПВХ?
11. Напишите схему получения политетрафторэтилена и укажите области его применения.
12. Приведите схему полимеризации акрилонитрила. Как называется и где применяется образующийся полимер?
13. Напишите схему получения полиметилметакрилата. Где его используют?
14. Что называют термопластичными полимерами? Каковы их достоинства?
15. Что такое термореактивные полимеры? Каковы их особенности и области применения?
16. Приведите схему полимеризации стирола. Какими свойствами обладает образующийся полимер и где его используют?
17. Дайте определение поликондесации.
18. Как получают фенолформальдегидную смолу и где ее используют?
19. Чем обусловлено в автомобилестроении повышение пластмассоемкости автомобиля?
20. Приведите схему полимеризации бутадиена-1,3. Каким образом можно превратить синтетический каучук в резину?
21. Охарактеризуйте области использования нейлона в автомобилестроении.

# **Экологические проблемы при использовании ВМС**

В настоящее время в распоряжении человека имеется широкая палитра высокомолекулярных соединений, ассортимент которых с каждым годом все больше увеличивается. Однако при использова­нии полимерных материалов следует учитывать несколько весьма важных обстоятельств. По своему качественному составу большинство полимеров относится к органическим соединениям, содержащим зна­чительное количество углерода и водорода, поэтому они горючи. Термическое разложение при горении полимеров часто сопровождается выделением боль­шого количества токсичных газообразных соединений, таких, как **СО, HCN**, **CH2O, HC1** и др. Именно этим обусловлены тяжелые последствия при пожарах на судах, в общественных зданиях и производственных помещениях, где используется значительное количе­ство полимеров в качестве конструкционных и обли­цовочных материалов.

Выделение этих же газов происходит и при сжигании полимерных материалов на свалках, поэтому находиться вблизи таких мест не­безопасно для здоровья. Так, при горении поливинилхлорида или других хлорсодержащих высокомолекулярных веществ кроме НС1 выделяются **диоксины** − соединения, известные своей канцерогенностью. Известно, 75 изомерных дибензо-*п*-диоксинов, содержащих от 1 до 8 атомов хлора в различных положениях и отличающих­ся друг от друга своими свойствами и токсичностью. Наиболее токсичным является 2,3,7,8-тетрахлордибензо-*п*-диоксин:

Cl

Cl

Cl

Cl

экол-формул26

Диоксины обладают чрезвычайно высокой биологической активностью и высокой химической стабильностью в природе и живых организмах, сво­бодно переносятся по цепям питания. **Даже в ничтож­ных концентрациях эти соединения подавляют иммунную систему организмов, повышают тем самым чувствительность к инфекционным заболеваниям, особенно вирусным, снижают умственную и физиче­скую работоспособность**. При содержании несколько частей на триллион эти примеси оказывают мутагенное и канцерогенное воздействие, поражают нервную систему, нарушают детородные функции

В настоящее время предпринимаются усилия по снижению горючести полимерных материалов, используемых в ряде отрас­лей, − строительстве, электротехнике и др. Один из путей решения этой проблемы − прибавление к полимерам специальных веществ − антипиренов. Так, снижение горючести полиэтиле­на достигается прибавлением декабромдифенилоксида и оксида сурьмы Sb2O3. Для этой же цели исполь­зуют гидроксид алюминия, соединения бора, некото­рые эфиры фосфорных кислот и др. Полимерные материалы с антипиренами находят все более широ­кое применение.

Важной экологической проблемой, связанной с внедрением полимерных материалов, является также скоп­ление твердых отходов, среди которых значительную часть составляют изделия из пластмасс, обладающих чрезвычайно высокой устойчивостью. В нашей стра­не, например, количество полимерных отходов сопос­тавимо с ежегодным объемом выпуска пластмасс. Только ничтожная часть синтетических полимеров, аккумулирующих большое коли­чество затраченной на их изготовление энергии, поступает на переработку. Остальное сжигают, зака­пывают, бросают. А ведь ликвидация этих отходов сжиганием, как следует из вышесказанного, небезо­пасна для окружающей среды.

Часть отходов сбрасывают в Мировой океан. Так, по данным Американского Бюро технологической оцен­ки, в океан ежегодно сбрасывается 233 млн. штук пла­стиковых емкостей и около 26 тыс. тонн упаковочных материалов. Последствия этого − запутавшиеся в пластиковых сетях тюлени, задохнувшиеся в обрыв­ках упаковки черепахи. Около миллиона морских птиц и сотни тысяч тюленей и китообразных погибают ежегодно подобным образом. В масштабах планеты «пластиковая чума**»** представляет более серьезную опасность для морских животных и птиц, чем загряз­нение моря нефтью или химическими веществами. Осознание этого явилось причиной заключения Ме­ждународного соглашения, запрещающего сброс пла­стмассового мусора с кораблей. Это соглашение вступило в силу в начале 1989 г.

С отходами полимерных материалов природа за­частую не может справиться, и химия может придти ей на помощь. Так, например, создаются полимер­ные материалы со специальными добавками. Отслу­жив свой век, эти материалы легко деструктируют под действием света, тепла или специальных бактерий. Однако пока еще стоимость производства такого материала на 5−10 % выше обычного и не все готовы идти на затраты, с которыми связан переход к новым технологиям и материалам. Но экологическое производство со вре­менем, несомненно, должно стать и экономически выгодным.

* ***Контрольные вопросы и задания***

1. Какие газообразные токсичные вещества выделяются при горении полимеров?
2. Что с точки зрения органической химии представляют собой диоксины?
3. В чем заключается вредное воздействие диоксинов на организм человека и животного?
4. Каким образом можно снизить горючесть полимерных материалов?
5. Почему введено Международное соглашение, запрещающее сброс пластмассового мусора с кораблей?
6. Какие меры принимаются для получения безопасных с экологической точки зрения полимерных материалов?

## ***Приложение 1***

Таблица 1

## **Названия важнейших радикалов**

|  |  |
| --- | --- |
| Радикал | Название |
| CH3 | метил |
| CH3CH2 | этил |
| CH3CH2CH2 | пропил |
| CH3CHCH3 | изопропил |
| СН2=СН− | винил |
|  | фенил |
| СН2− | бензил |

Таблица 2

## **Важнейшие углеводороды**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Формула | **Название**  **по номенклатуре ИЮПАК**  **(тривиальное)** | |
| **Углеводороды** | | |
| ***а) предельные ациклические:*** | | |
| **CnH2n+2** | | **Алканы** |
| CH4 | | метан |
| CH3−CH3 | | этан |
| CH3−CH2−CH3 | | пропан |
| CH3−CH2−CH2−CH3 | | бутан |
| CH3−CH2−CH2−CH2−CH3 | | пентан |
| CH3−CH2−CH2−CH2−CH2−CH3 | | гексан |
| CH3−CH2−CH2−CH2−CH2−CH2−CH3 | | гептан |
| CH3−CH2−CH2−CH2−CH2−CH2−CH2−CH3 | | октан |
| CH3−CH2−CH2−CH2−CH2−CH2−CH2−CH2−CH3 | | нонан |
| CH3−CH2−CH2−CH2−CH2−CH2−CH2−CH2−CH2−CH3 | | декан |
| ***б) непредельные ациклические:*** | | |
| **CnH2n** | | **Алкены** |
| СН2 =СН2 | | этен (этилен) |
| СН2 =СН−СН3 | | пропен |
| СН2 = СН−СН2−СН3 | | бутен-1 |
| СН3−СН=СН−СН3 | | бутен-2 |

|  |  |
| --- | --- |
| Формула | Название |
| **CnH2n-2** | **Алкины** |
| СН≡СН | этин (ацетилен) |
| СН≡С–СН3 | пропин |
| СН≡С–СН2−СН3 | бутин-1 |
| СН3−С≡С–СН3 | бутин-2 |
| **CnH2n-2** | **Алкадиены** |
| СН2 =СН–СН=СН2 | бутадиен‑1,3  (дивинил) |
| CH2 CCHCH2  CH3 | 2‑метилбутадиен‑1,3  (изопрен) |
| ***в) предельные циклические:*** | |
| **CnH2n** | **Циклоалканы** |
| CH2  CH2  H2C | циклопропан |
| CH2  CH2  H2C  H2C  72 | циклобутан |
| Формула | Название |
| CH2  H2C  H2C  СH2  CH2 | циклопентан |
| H2C  CH2  H2C  CH2  CH2  CH2 | циклогексан |
| ***г) ароматические:*** | |
| **CnH2n-6** | **Арены** |
| **HC**  **CH**  **HC**  **CH**  **CH**  **CH**  или | бензол |
| CH3 | толуол  (метилбензол) |
| CH3  CH3 | 1,2-диметилбензол  (орто-ксилол) |
| CH3  CH3 | 1,3-диметилбензол  (мета-ксилол) |
| Формула | Название |
| CH3  CH3 | 1,4-диметилбензол  (пара-ксилол) |

74

## **Приложение 2**

## **Тесты контроля знаний по изученным темам**

|  |
| --- |
| **1**. Какой тип реакции не характерен для этена?  **Ответы:**  **а)** присоединение;  **б)** окисление;  **в)** замещение;  **г)** полимеризации. |
| **2.** Наличием какого структурного фрагмента обусловлено явление оптической (зеркальной) изомерии?  **Ответы:**  **а)** двойная связь;  **б**) ароматическое кольцо;  **в)** асимметрический атом углерода;  **г)** функциональная группа. |
| **3.** Бензол образует бромбензол при взаимодействии с:  **Ответы:**  **а)** бромной водой;  **б)** HBr;  **в)** PBr3;  **г)** Br2 в присутствии AlBr3. |
| **4.** Бензол не взаимодействует с:  **Ответы:**  **а)** бромом (в присутствии AlCl3);  **б)** раствором KMnO4;  **в)** нитрующей смесью при нагревании;  **г)** хлорметаном (в присутствии AlCl3). |
| **5.** С каким соединением не будет взаимодействовать хлороводород?  **Ответы:**  **а)** бутан;  **б)** этен;  **в)** бутен-1;  **г)** пропин. |
| **6.** Бензиновая фракция прямой перегонки нефти содержит углеводороды…  **Ответы:**  **а)** от С5Н12 до С11Н24;  **б)** от С8Н18 до С14Н30;  **в)** от С14Н30 до С24Н50;  **г)** от С12Н26 до С18Н38. |
| **7.** Сколько изомеров существует у ксилола (диметилбензола)?  **Ответы:**  **а)** 2;  **б)** 3;  **в)** 4;  **г)** ни одного. |
| **8.** С каким из приведенных соединений не будет взаимодействовать пропен?  **Ответы:**  **а)** Cl2;  **б)** раствор KMnO4;  **в)** HNO3;  **г)** HCl.  76 |
| **9.** Какой тип связи обусловливает способность вещества к реакциям присоединения?  **Ответы:**  **а)** ионная;  **б)** ковалентная σ-связь;  **в)** водородная;  **г)** ковалентная π-связь. |
| **10.** Какое из приведенных веществ будет вступать в реакцию поликонденсации?  **Ответы:**  **а)** этан;  **б)** этен;  **в)** этанол;  **г)** гексаметилендиамин. |
| **11.** В какой тип реакций вступают ароматические соединения в обычных условиях?  **Ответы:**  **а)** присоединение;  **б)** окисление;  **в)** замещение;  **г)** полимеризации. |
| **12.** Укажите реагент, с которым не взаимодействуют алкены:  **Ответы:**  **а)** натрий;  **б)** водород;  **в)** бромная вода;  **г)** перманганат калия. |
| **13.**  Как называется процесс расщепления углеводородов с высоким содержанием атомов углерода в цепи на алканы и алкены с более короткими углеродными цепями?  **Ответы:**  **а)** риформинг;  **б)** крекинг;  **в)** прямая перегонка;  **г)** платформинг. |
| **14.** Углеводород, детонационная устойчивость которого принята равной 100, называется…  **Ответы:**  **а)** н-гептан;  **б)** цетан;  **в)** изооктан;  **г)** метилнафталин. |
| **15.** Для улучшения качества бензина каталитического крекинга его подвергают…  **Ответы:**  **а)** риформингу;  **б)** перегонке;  **в)** полимеризации;  **г)** поликонденсации.  78 |
| **16.** Кислородсодержащие добавки в составе бензинов называются…  **Ответы:**  **а)** окислители;  **б)** изомеры;  **в)** сополимеры;  **г)** оксигенаты. |
| **17.** Содержание (в % по объему) н-гексадекана в смеси с метилнафталином, которая по температуре воспламенения эквивалентна испытуемому дизельному или ракетному топливу, называют…  **Ответы:**  **а)** октановым числом;  **б)** гексановым числом;  **в)** цетановым числом;  **г)** бутановым числом. |
| **18.** Мономером для получения плексигласа (органического стекла) является …  **Ответы:**  **а)** акрилонитрил;  **б)** метилметакрилат;  **в)** бутадиен-1,3;  **г)** стирол. |
| **19.** Уравнение реакции получения тефлона имеет вид…  **Ответы:**  **а)** n CH3-CH=CH2→(CH(CH3)-CH2-)n;  **б)** nCN-CH=CH2→(-CH(CN)-CH2-)n;  **в)** nCF2=CF2→(-CF2-CF2-)n;  **г)** nC6H5-CH=CH2→(-CH(C6H5)-CH2-)n. |
| **20.** Высокомолекулярное соединение, изделие из которого при нагревании размягчается, меняет форму, сохраняющуюся после охлаждения, называется …  **Ответы:**  **а)** атактическим;  **б)** термореактивным полимером;  **в)** блок-сополимером;  **г)** термопластичным полимером. |
| **21.** Структурное звено -СН2-СН=СН-СН2- содержится в макромолекулах…  **Ответы:**  **а)** бутадиенового каучука;  **б)** изопренового каучука;  **в)** полиэтилена;  **г)** полипропилена. |
| **22.** В промышленности методом поликонденсации получают…  **Ответы:**  **а)** нейлон 6,6;  **б)** каучук;  **в)** тефлон;  **г)** поливинилхлорид |
| **23.** Процесс образования полимеров путем последовательного присоединения молекул мономера называется реакцией…  **Ответы:**  **а)** полипептизации;  **б)** полиэтерификации;  **в)** поликонденсации;  **г)** полимеризации.  80 |
| **24.** Уравнение реакции получения поливинилхлорида имеет вид…  **Ответы:**  **а)** n CH3-CH=CH2→(CH(CH3)-CH2-)n;  **б)** nCN-CH=CH2→(-CH(CN)-CH2-)n;  **в)** nCF2=CF2→(-CF2-CF2-)n;  **г)** nCH2=CHСl→(-CH2-CH(Cl) -)n. |
| **25.** Ацетилированием природного полимера целлюлозы получают…  **Ответы:**  **а)** нейлон;  **б)** ацетатное волокно**;**  **в)** капрон;  **г)** резину. |
| **26.** Уравнение реакции получения синтетического каучука имеет вид…  **Ответы:**  **а)** n CH3-CH=CH2→(CH(CH3)-CH2-)n;  **б)** nCN-CH=CH2→(-CH(CN)-CH2-)n;  **в)** nCH2=CH-CH=CH2→(-CH2-CH=CH-CH2-)n;  **г)** nCH2=CHСl→(-CH2-CH(Cl) -)n. |
| **27.** Высокомолекулярное соединение, изделие из которого при нагревании размягчается, меняет форму, сохраняющуюся после охлаждения, называется…  **Ответы:**  **а)** атактическим;  **б)** термореактивным полимером**;**  **в)** блок-сополимером;  **г)** термопластичным полимером. |
| **28.** Какое газообразное токсичное вещество выделяются при горении полимеров?  **Ответы:**  **а)** кислород;  **б)** азот**;**  **в)** диоксин;  **г)** аргон. |
| **29.** Какие источники углеводородного сырья могут быть использованы в будущем?  **Ответы:**  **а)** нефть;  **б)** природный газ**;**  **в)** попутные нефтяные газы;  **г)** газовые гидраты. |

82

*Приложение 3.*

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

## СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА УГЛЕВОДОРОДОВ

## ***Опыт №1. Получение метана и его свойства***

В большую сухую пробирку, снабженную пробкой с газоотводной трубкой, насыпают слоем 1-2 см смесь обезвоженного ацетата натрия и натронной извести (*NaOH+CaO*).

Берут 2 маленькие пробирки: в одну помещают 15-20 капель раствора перманганата калия (*KMnO4*), в другую – такое же количество бромной воды (раствор Br2 в воде).

Пробирку со смесью держат горизонтально и нагревают в пламени горелки. Нагревая смесь, поочередно вводят на несколько секунд газоотводную трубку сначала в раствор перманганата калия, а затем в бромную воду. Что наблюдается?

Не прекращая нагревания смеси, зажигают выделяющийся газ. Обратите внимание на то, что метан горит несветящимся пламенем.

*Задание.*

1. Напишите уравнения реакций получения метана из ацетата натрия, горения метана.
2. Объясните, почему раствор перманганата калия и бромная вода не обесцвечиваются при пропускании через них метана.

## ***Опыт №2. Получение этилена (этена) и его свойства***

В большую сухую пробирку помещают 10-15 капель заранее приготовленной смеси этанола с концентрированной серной кислотой. Закрывают пробирку со смесью пробкой с газоотводной трубкой.

Берут 2 маленькие пробирки: в одну помещают 15-20 капель раствора перманганата калия, в другую – такое же количество бромной воды.

При нагревании смеси держат пробирку наклонно (***осторожно, кислота!***). Работу проводят в вытяжном шкафу. Нагревая смесь, поочередно вводят на несколько секунд газоотводную трубку сначала в раствор перманганата калия, а затем в бромную воду. Происходит изменение окраски раствора перманганата калия и обесцвечивание бромной воды.

Не прекращая нагревания смеси, поворачивают газоотводную трубку концом вверх и зажигают выделяющийся газ. Он горит светящимся пламенем.

*Задание.*

1. Напишите уравнения реакций получения этилена дегидратацией этанола; горения этилена; взаимодействия с бромной водой; окисления перманганатом калия (по Вагнеру).
2. Объясните, почему происходит изменение окраски бромной воды и раствора перманганата калия при пропускании через них этилена.

## ***Опыт №3. Получение ацетилена (этина) и его свойства***

Готовят три маленькие пробирки: одну с 15-20 каплями раствора перманганата калия, вторую – с таким же количеством бромной воды, третью - с раствором гидроксида диамминсеребра *[Ag(NH3)2]OH*. В большую пробирку помещают кусочек карбида кальция *CaC2*. Добавляют к карбиду кальция несколько капель воды, немедленно закрывают пробирку пробкой с газоотводной трубкой. Работу проводят в вытяжном шкафу. Выделяющийся ацетилен пропускают последовательно через раствор перманганата калия, бромную воду и раствор гидроксида диамминсеребра до изменения окраски в двух первых растворах и образования осадка ацетиленида серебра в третьем растворе.

Поджигают выделяющийся ацетилен у конца газоотводной трубки. Убедитесь, что ацетилен горит коптящим пламенем.

*Задание.*

1. Напишите уравнение реакции получения ацетилена из карбида кальция.
2. Составьте схемы реакций присоединения бромной воды к ацетилену; окисления ацетилена перманганатом калия. Объясните причину изменения окраски бромной воды и раствора перманганата калия при пропускании через них ацетилена.
3. Напишите уравнение реакции образования ацетиленида серебра, образующегося в результате замещения атомов водорода в этине на атомы серебра.

***Опыт №4. Химические свойства ароматических углеводородов (аренов)***

1. Нитрование толуола

В пробирку с 5 каплями толуола добавляют 5 капель нитрующей смеси (концентрированные азотная и серная кислоты в равных объёмах). Закрыв пробирку пробкой, осторожно встряхивают её. При этом толуол нитруется с образованием нитротолуола, имеющего характерный запах горького миндаля. Работу выполняют осторожно в вытяжном шкафу.

*Задание.*

Напишите уравнения реакций нитрования бензола и нитрования толуола, назовите полученные вещества.

2. Окисляемость ароматических углеводородов

В пробирку помещают 6-7 капель толуола, приливают 3-4 капли раствора перманганата калия и 1 каплю серной кислоты. При взбалтывании и нагревании характерная окраска раствора *KMnO4* исчезает, выделяется бурый осадок оксида марганца (IV), боковая цепь при этом окисляется в карбоксильную группу – образуется бензойная кислота[[7]](#footnote-7).

*Задание.*

1. Напишите уравнения реакций окисления толуола и орто-ксилола (1,2-диметилбензола).
2. Напишите структурные формулы возможных изомеров диметилбензола и триметилбензола, назовите их по номенклатуре ИЮПАК.

***Опыт 5. Разложение поливинилхлорида***

В большую сухую пробирку помещают кусочек поливинилхлорида, закрывают пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опускают в маленькую пробирку с 10-15 каплями раствора нитрата серебра.

При нагревании ПВХ начинает разлагаться с выделением газообразных продуктов реакции. Раствор нитрата серебра мутнеет в результате образования с выделяющимся хлороводородом осадка хлорида серебра.

*Задание.*

Напишите уравнения реакций:

а) получения поливинилхлорида из винилхлорида;

б) разложения поливинилхлорида;

в) взаимодействия нитрата серебра с хлороводородом.

## ***Литература***

1. Грандберг И.И. Органическая химия.– М.: Дрофа, 2001. – 672с.
2. Березин Б.Д., Березин Д.Б.Курс современной органической химии. – М.: «Высшая школа», 1999. – 765 с.
3. Петров А.А., Бальян Х.В., Трошенко А.Т. Органическая химия – СПб.: Иван Федоров, 2003. – 624с.
4. Артеменко А.И. Органическая химия – М.: Высш. шк., 2001. – 536с.
5. Общая органическая химия **/** Под общ. ред. Д.Бартона и у, Д. Оллиса Т. 1 Стереохимия, углеводороды, галогенсодержащие соединения. –М.: Химия, 1981. – 736 с.
6. Леенсон И. А. Химия в технологиях индустриального общества. – Издательский Дом «Интеллект», 2011. – 280 с.
7. Михайлов О. В. Систематика и номенклатура химических веществ. – М.: КДУ, 2008. -308 с.
8. Эткинс П. Молекулы, перевод с англ. – М.: Мир, 1991. – 216 с.
9. Нифантьев Э.Е., Парамонов Н.Г. Основы прикладной химии. – М.: Гуманит. Изд. Центр ВЛАДОС, 2002. – 144 с.
10. Привалко В. П. Молекулярное строение и свойства полимеров. – Л.: Химия, 1986. – 240 с.
11. Котов В.В., Науменко Л.Ф. Высокомолекулярные соединения. Ионообменные и мембранные процессы: учебное пособие – Воронеж: ФГОУ ВПО ВГАУ, 2007. – 150 с.

***Базы данных, информационно-справочные***

***и поисковые системы:***

1. www. webelements.com

2. www. xumuk.ru

3. yandex.ru

4. rambler. ru

5. google. ru

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Π

*π*‑Связь · 12, 24

π-Сопряжение · 25

π-Электронное облако · 25

Σ

σ-Связь · 5, 12, 25

А

Акрилонитрил · 56

Алканы · 14, 23,33, 34, 43, 45

Алкены · 14, 24, 34,39, 43, 47

Алкилат · 40

Алкины · 24

Аллотропные формы углнрода · 6

Альдегиды · 13, 30

Амины · 13

Антидетонаторы · 42

Арены (ароматические углеводороды) · 24, 25, 30, 34,85

Ароматичность · 25

Атом углерода · 4, 6, 7, 8, 10, 12, 36

Ацетилен · 29,84

Ацетон · 18

Б

Бензин · 33, 35, 36, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 48, 59

Бензол · 12, 20, 25, 34, 39, 85

Бутадиен-1,3 · 24, 58

Бутан · 28, 29, 39

В

Вазелин · 33

Валентность · 4, 8, 23

Виды связей · 6

Винилхлорид · 55

Водородная энергетика · 48, 49

Восстановление · 21

Вулканизация · 58

Высокомолекулярные соединения (см. полимеры) · 51

Г

Газификация угля · 46, 47

Газовые гидраты · 45, 49

Газовый бензин · 30

Галогенпроизводные · 13

Гексан · 29

Геометрическая изомерия · 10

Гетероцепные полимеры · 54

Гидрогенизация · 45

Гидрогенизация угля · 48

Гомологи · 14, 15

Гомологический ряд · 14, 15

Гомополимеры · 52

Гомоцепные полимеры · 54

Гудрон · 33

Д

Детонация · 34, 38

Дибромпропан · 40

Диеновые углеводороды · 24

Дизельное топливо · 33

Дизельное топливо · 42

Диоксид углерода · 46, 48

Диоксины · 66

З

Замещение · 21

И

Изобутанол · 41

Изомерия · 8, 9

Изооктан · 9, 38, 39, 40

Ион · 20

ИЮПАК · 15, 17, 18

К

Каменный уголь (см. уголь)· 28

Каолин · 43

Капролактам · 61

Карбоновые кислоты · 13, 30

Катализаторы · 35, 43, 47

Каталитический крекингг · 39

Каучук · 58, 59

Керосин · 33

Кетоны · 13, 30

Клатратные соединения · 45

Коксование · 46

Коксовый газ · 46

Крекинг · 34, 35

Кремний · 6

Л

Лигроин · 33

Локанты · 17

М

Мазут · 33

Метан · 28, 34, 45, 71, 83

Метанол · 41

Метилметакрилат · 56

Метилнафталин · 42

Метил-*трет*-бутиловый эфир · 40

Мономер · 53, 54

Моторное топливо · 43

Н

Нафталин · 46

Нейлон · 61, 62

Нефть · 28, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 47

Нитрилы · 14

Нитросоединения · 14

Номенклатура · 15, 17

Нуклеофил · 20

О

Окисление · 21

Оксигенаты · 40

Октановое число · 38, 39, 40, 41, 47

Олефины (см. алкены)· 24, 43

Олигомер · 51

Оптическая изомерия · 10

Отщепление · 21

П

Парафины (см. алканы)· 23

Пентан · 29, 39

Перегруппировка · 21

Петролейный эфир · 32

Пиролиз · 45, 46

Пластмассы · 29, 62, 63

Подушки безопасности · 61

Полиакрилонитрил · 56

Поливинилхлорид · 55

Полидиметилсилоксан · 58

Поликонденсация · 53, 59, 60, 61

Полимер(ы) ·2, 31, 51, 52, 62, 64, 66, 67

Полимеризация · 53, 58, 59, 61

Полиметилметакрилат · 57

Полипропилен · 55

Полистирол · 52, 58

Политетрафторэтилен · 56

Полиформальдегид · 54

Полиэтилен · 52, 53, 54

Полиэтиленоксид · 54

Попутные газы · 29

Предельные углеводороды (см. алканы) · 30

Природный газ · 28

Присоединение · 21

Пропан · 28, 29, 30, 43, 71

Пропен (пропилен)· 34, 55

Пропан-бутановая фракция · 30

Пропилен · 34, 55, 71

Р

Радикал · 12, 17, 19

Ракетное топливо · 42

Реагент · 19

Резина · 58, 59

Риформинг · 35, 39

С

Силикон · 58, 59

Синтез Фишера-Тропша · 47

Синтез-газ · 45, 47

Синтетические волокна · 52

Синтетический каучук · 58

Смазочные масла · 33, 43

Соляровые масла · 33

Сополимер(ы) · 52, 56

Спирты · 13, 60

Степень полимеризации · 51, 52, 53, 59

Стирол · 34, 57

Субстрат · 19

Сульфокислоты · 14

Сухой газ · 30

Т

Таутомерия · 10

Теория химического строения · 8, 9, 15

Термопластичные полимеры · 62

Термореактивные полимеры · 63

Тетрафторэтилен · 55

тетраэтилсвинец · 40, 42

Тефлон · 56

Тиолы · 14, 29, 43

Типы реакций · 19

Третбутанол · 41

У

Углеводородная цепь · 16

Углеводородный радикал · 12, 17, 19

Углеводороды · 2, 5, 7, 12, 23, 24, 30, 39, 48

Углеродная цепь(и) · 5, 17

Углеродный скелет · 11

Уголь · 45, 46, 47, 48, 49

Уксусная кислота · 18, 29, 34

Ф

Фенолформальдегидная смола · 60

Фенолы · 13, 43, 44

Формальдегид · 18, 54

Формулы органических веществ · 8

Фракция(и) · 33

Фторопласт · 56

Функциональные группа(ы) · 11, 12, 59

Х

Характеристическая группа (ы) · 15, 16, 17

Химическая связь · 6

Ц

Цетановое число · 42

Циклоалканы · 24, 34

Циклоалкены · 24

Э

Эбонит · 58

Электрофил · 20

Энергия связи · 6

Этан · 28, 30, 34, 71

Этилбромид · 40

Этилен · 29, 71

Этилированный бензин · 40

Этиловая жидкость · 40

Содержание

[**Предисловие** 3](#_Toc352514124)

[**Введение** 4](#_Toc352514125)

[**Особая роль атома углерода в химии** 4](#_Toc352514126)

[**РАЗДЕЛ 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ** 8](#_Toc352514127)

[**Предмет органической химии** 8](#_Toc352514128)

[**Теория химического строения органических соединений** 9](#_Toc352514129)

[**Классификация органических соединений** 12](#_Toc352514130)

[**Номенклатура органических соединений** 16](#_Toc352514131)

[**Типы реакций в органической химии** 20](#_Toc352514132)

[**РАЗДЕЛ 2. УГЛЕВОДОРОДЫ**…………………………………………………………………………………………….…. 23 **Классификация углеводородов** 24](#_Toc352514133)

[**Природные источники углеводородов и их переработка** 29](#_Toc352514137)

[**Нефть и ее переработка** 31](#_Toc352514138)

[**Качество бензина. Октановое число** 39](#_Toc352514139)

[**Очистка моторного топлива и смазочных масел** 44](#_Toc352514140)

[**Источники углеводородного сырья в будущем** 46](#_Toc352514141)

[**РАЗДЕЛ 3. ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ** 52](#_Toc352514142)

[**Высокомолекулярные соединения** 52](#_Toc352514143)

[**Экологические проблемы при использовании ВМС** 67](#_Toc352514145)

[***Приложение 1*** 71](#_Toc352514146)

[**Названия важнейших радикалов** 71](#_Toc352514147)

[**Важнейшие углеводороды** 72](#_Toc352514148)

[***Приложение 2*** 76](#_Toc352514149)

[**Тесты контроля знаний по изученным темам** 76](#_Toc352514150)

***Приложение 3.*** [ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 84](#_Toc352514151)

[СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА УГЛЕВОДОРОДОВ 84](#_Toc352514152)

[***Литература*** 89](#_Toc352514156)

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ………………………………………………………..…………..89

1. IUPAC - The **International Union of Pure and Applied Chemistry** (Международный союз теоретической и прикладной химии). Синяя книга (*Blue Book*) – Правила номенклатуры органических соединений. Все изменения в данном документе публикуются в журнале *«Pure and Applied Chemistry».* [↑](#footnote-ref-1)
2. **Кокс каменноу́гольный** (от нем. *Koks* и англ. *coke*) – твёрдый пористый продукт серого цвета, получаемый путем коксования каменного угля при температурах 950-1100°С без доступа воздуха. Содержит 96-98 % С. [↑](#footnote-ref-2)
3. **Водородная энергетика** — развивающаяся отрасль энергетики, направление выработки и потребления энергии человечеством, основанное на использовании водорода в качестве средства для аккумулирования, транспортировки и потребления энергии людьми, транспортной инфраструктурой и различными производственными направлениями. Водород выбран как наиболее распространенный элемент на поверхности Земли и в космосе, теплота сгорания водорода наиболее высока, а продуктом

   сгорания в кислороде является вода (экологически чистый продукт, который вновь вводится в оборот водородной энергетики). Водородная энергетика относится к нетрадиционным видам энергетики. [↑](#footnote-ref-3)
4. Слово «тефлон» является зарегистрированной торговой маркой корпорации Du Pont. В СССР и России традиционное техническое название этого материала– фторопласт. [↑](#footnote-ref-4)
5. Полиметилметакрилат производится под торговыми названиями: «дакрил» (Россия), «люсайт» (США), «диакон» (Великобритания), «плексиглас», «плексигум» (Германия), «ведрил» (Италия), «делпет», «парапет» (Япония). [↑](#footnote-ref-5)
6. Каучук – упругая, аморфная масса, выделяемая из млечного сока (латекса) некоторых тропических растений (напр., гевеи). В нашей зоне к каучуконосам относятся одуванчики. Натуральный каучук – это полимер изопрена (2-метилбутадиена-1,3) с молекулярной массой около 350000 единиц. [↑](#footnote-ref-6)
7. Примечание. Боковая цепь бензольного кольца при действии сильных окислителей всегда разрушается с образованием карбоксильной группы. [↑](#footnote-ref-7)