Химия

Неорганическая и органическая

ХИМИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

(составная часть простых и сложных тел)

«Вся сущность теоретического учения в химии лежит в отвлеченном понятии об элементах. Найти их свойства, определить причины их различия и сходства, а потом, на основании этого, предугадать свойства образуемых ими тел — вот путь, по которому идет эта наука.»

Д.И.Менделеев

Химический элемент: вид атомов, характеризующийся определенным зарядом ядра.

Химический элемент
формы существования

Простые вещества
атомы химически связаны с атомами того же элемента

H_2, O_2, O_3, P_4, **графит и т.д.**

Одиночные атомы
инертные газы
He, Ne, Ar
остальные элементы обычно при высоких температурах
H, O, Cl

Сложные вещества
атомы химически связаны с атомами других элементов

CO_2, NH_4Cl **и др.**

Существование химического элемента в форме **нескольких** простых веществ называется ***аллотропией***

C — алмаз, графит, фуллерены и др.
O — O_2, O_3 и др.
S — моноклинная, ромбическая и др.
P — белый, красный, черный

ЯВЛЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ

Физические
без изменения состава и строения веществ

Нагревание утюга
Испарение сухого льда (CO_2)

Химические
изменяются состав и строение веществ

$2O_3 = 3O_2$
$2Cu + O_2 = 2CuO_2$
$CaCO_3 = CaO + CO_2$

при смешении

механическая смесь	химическое соединение
вещества сохраняют химическую индивидуальность	образуется новое вещество

$$Hg + S \xrightarrow{\text{нагрев}} HgS$$

(темная масса) (красное вещество)

$$H_2 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2HCl$$

1. При составлении механической смеси веществ их можно брать в любых количественных соотношениях. Чтобы получить химическое соединение, не оставив в избытке какое-либо исходное вещество, их надо брать в строго определенных **стехиометрических** соотношениях, определяемых уравнением химической реакции, а в конечном счете — составом исходных и конечных веществ.
2. Свойства веществ, составивших механическую смесь — сохраняются, вступивших в химическую реакцию — не сохраняются.
3. Составные части смеси могут быть разделены на основании их физических свойств, для разложения химического соединения необходимо проведение химической реакции.
4. При механическом смешении не наблюдается выделения или поглощения теплоты. При химических реакциях теплота, как правило, **выделяется или поглощается.**

Химия – наука о веществах, их свойствах и превращениях

Вещество – то, из чего состоят физические тела

По составу вещества делятся:

Простые – состоят из атомов одного вида

Сложные – состоят из атомов разных видов

Вещества состоят из:

Атомов – мельчайших химически неделимых частиц вещества

Молекул – мельчайших частиц данного вещества, которые сохраняют его состав и свойства

Величину, которая показывает, во сколько раз масса атома данного химического элемента больше, чем 1/12 массы атома углерода, называют относительной атомной массой (Ar). Указывается в Периодической системе под химическими символами элементов

Величину, которая показывает, во сколько раз масса молекулы данного вещества больше 1/12 массы атома углерода, называют относительной молекулярной массой (Mr). Чтобы ее узнать, нужно сложить Ar всех элементов с учетом индексов

$Mr(O_2)=16 \times 2=32$

$Mr(H_2SO_4)=1 \times 2+32+16 \times 4=98$

Признаки, по которым одни вещества отличаются от других называются свойствами

Состав веществ отражается с помощью химической формулы – условной записи состава вещества посредством химических символов и индексов. Индекс показывает число атомов в молекуле

Химические свойства характеризуют способность одного вещества превращаться в другие

Физические свойства, например: агрегатное состояние, цвет, запах, плотность, Ткип, Тпл, растворимость, электропроводность, теплопроводность

Все, что происходит с веществами – явления:

Физические – не сопровождаются образованием новых веществ. Может изменяться размер или форма тела, агрегатное состояние веществ, например: образование инея, плавление металла

Химические (химические реакции) – сопровождаются образованием новых веществ, Например: фотосинтез, горение дров

Сопровождаются признаками:
- изменение цвета;
- изменение запаха;
- образование или растворение осадка;
- выделение или поглощение газа;
- выделение или поглощение энергии

Подчиняются закону сохранения массы веществ
Масса веществ, вступивших в реакцию, равна массе образовавшихся веществ

Записываются с помощью химических уравнений – условная запись химической реакции посредством химических формул и математических знаков: $C+O_2 \rightarrow CO_2$

Химические реакции	По тепловому эффекту	Экзотермические – протекают с выделением энергии $4P+5O_2 \rightarrow 2P_2O_5+Q$
		Эндотермические – протекают с поглощением энергии $Cu(OH)_2 \xrightarrow{t^\circ} CuO+H_2O-Q$
	По числу и составу исходных и образовавшихся веществ	Реакции разложения – из одного сложного вещества образуется несколько более простых: $CaCO_3 \xrightarrow{t^\circ} CaO+CO_2$
		Реакции соединения – из нескольких простых или сложных веществ образуется одно сложное: $CaO+H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$
		Реакции замещения – атомы простого вещества замещают атомы одного из элементов в сложном веществе: $2HCl+Zn \rightarrow ZnCl_2+H_2\uparrow$
		Реакции обмена – два сложных вещества обмениваются составными частями: $CuO+2HCl \rightarrow CuCl_2+H_2O$
	По агрегатному состоянию реагирующих веществ	Гетерогенные – исходные вещества и продукты реакции находятся в разных агрегатных состояниях: $Fe(т)+CuCl_2(р\text{-}р) \rightarrow Cu(т)+FeCl_2(р\text{-}р)$
		Гомогенные – исходные вещества и продукты реакции находятся в одном агрегатном состоянии: $H_2(г)+Cl_2(г) \rightarrow 2HCl(г)$
	По наличию катализатора	Каталитические $2H_2O_2 \xrightarrow{MnO_2} 2H_2O+O_2\uparrow$
		Некаталитические $S+O_2 \xrightarrow{t^\circ} SO_2$
	По направлению	Необратимые – протекают в данных условиях только в одном направлении: $H_2SO_4+BaCl_2 \rightarrow BaSO_4\downarrow+2HCl$
		Обратимые – протекают в данных условиях одновременно в двух противоположных направлениях: $3H_2+N_2 \rightleftarrows 2NH_3$
	По изменению степени окисления атомов элементов	Окислительно-восстановительные – степени окисления изменяются: $\overset{0}{Fe}+2\overset{+1}{H}\overset{-1}{Cl} \rightarrow \overset{+2}{Fe}Cl_2^{-1}+H_2^0\uparrow$
		Неокислительно-восстановительные – степени окисления не изменяются: $\overset{+6}{S}O_3^{-2}+H_2^{+1}\overset{-2}{O} \rightarrow H_2^{+1}\overset{+6}{S}O_4^{-2}$

СТРОЕНИЕ АТОМА

открытия конца XIX — начала XX в привели к ВЫВОДУ: атом делим, состоит из ядра ⊕ и электронов $\bar{e}$

ЭЛЕКТРОНЫ

1853 г. — М. Фарадей — электролиз растворов и расплавов солей — ВЫВОД: ионы переносят строго определенные порции **заряда**

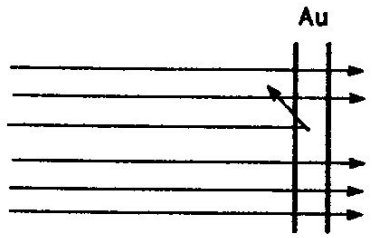
1903 г. — Дж. Томсон — предложил модель строения атома, согласно которой электроны располагаются внутри сферы, имеющей положительный заряд («пудинговая модель»)

1910 г. — Р. Милликен — измерил заряд электрона

$1{,}601 \cdot 10^{-19}$ Кл, m = 1/1840 у.е., $9{,}11 \cdot 10^{-28}$ г

ЯДРО

1911 г. — Э. Резерфорд — прохождение α-частиц (ядер гелия) через золотую фольгу. Пути большинства α-частиц оказались прямолинейными, только примерно 1 из 10^5 испытывала сильное отклонение. Резерфорд предположил, что в центре атома находится очень маленькое по размеру положительно заряженное ядро.



Ядро **He** — тяжелая частица, не взаимодействует с электронами. Существование маленького тяжелого ядра.

Размер атома ≈ 10^{-10} м
Размер ядра ≈ 10^{-15} м

ПЛАНЕТАРНАЯ МОДЕЛЬ АТОМА

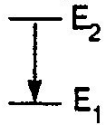
В центре — ⊕ - ядро, вокруг вращаются электроны, в целом атом электронейтрален.
НО — электрон, двигаясь с ускорением (центростремительная сила), должен излучать и терять энергию

1913 г. — Н. Бор
дополнил планетарную модель теорией квантов Планка — энергия может поглощаться и испускаться только порциями;
Н. Бор объяснил линейчатый (дискретный) спектр атома водорода

Постулаты Бора:

1. Электрон движется вокруг ядра по строго определенным (стационарным) орбитам и при движении по ним не излучает энергию
2. Энергия излучается и поглощается при переходе электрона с орбиты на орбиту

$$\Delta E = h\nu = E_2 - E_1$$



Современное состояние:

1924 г. — Л. де Бройль — двойственная природа (дуализм) электрона, — электрон — волна и частица одновременно.

Электрон — волна «размазан» в пространстве, представляет собой как бы облако. Для отражения этой особенности поведения электрона в атоме введено понятие электронной орбитали.

Согласно современным представлениям:

электроны формируют электронные слои (называемые также оболочками или уровнями), характеризующиеся главным квантовым числом n.

Уровень расщепляется на подуровни, характеризующиеся орбитальным или азимутальным квантовым числом $l = 0, 1, \ldots n-1$. Т.е. для $n = 3$ $l = 0, 1, 2$

Каждый подуровень с квантовым числом l содержит $2l+1$ орбиталей, характеризующихся магнитным квантовым числом m; $m = l, l-1, \ldots 0 \ldots -l+1, -l$. Значение l определяет форму орбиталей, m — ориентацию в пространстве

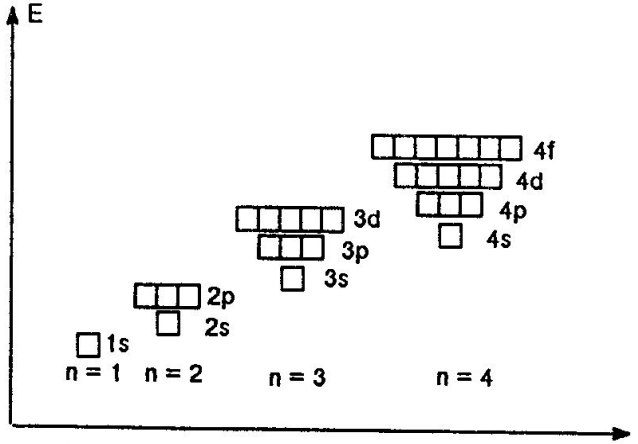
0	1	2	3	4
s	*p*	*d*	*f*	*g*

$n = 1$, $l = 0$ уровень содержит одну s-орбиталь

$n = 2$, $l = 0, 1$ уровень содержит одну $2s$ и три $2p$ орбитали (всего 4 орбитали).

$n = 3$, $l = 0, 1, 2$ уровень — одна $3s$, три $3p$ и пять $3d$ орбитали (всего 9 орбиталей).

КРОМЕ ТОГО, электрон имеет **спин** — 4-е квантовое число ($s = \pm 1/2$)



Заполнение орбиталей: 1 Очередность заполнения — принцип наименьшей энергии. 2 Принцип Паули — в одном атоме не может быть двух электронов с одинаковыми значениями n, l, m и s. 3. Правило Хунда — в пределах подуровня электроны располагаются так, что их суммарный спин максимален.

ЯДРО

Было установлено, что ядра состоят из протонов $_1p$ и нейтронов $_0n$

$_1p + {}_0n$ — ядерные силы

Нуклид — вид атомов с определенными числами протонов и нейтронов ($^{235}_{92}U$, $^{40}_{19}K$, $^{14}_{6}C$ и др.)

Изотопы — нуклиды одного элемента ($^{35}_{17}Cl$, $^{37}_{17}Cl$)

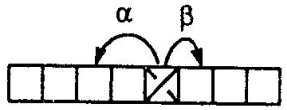
Изотопы одного элемента химически неразделимы.

Радиоактивный распад:

$$^{226}_{88}Ra = {}^{4}_{2}He + {}^{222}_{88}Rn \ (\alpha\text{-распад})$$

$$^{90}_{38}Sr = \beta^- + {}^{90}_{39}Y \ (\beta^-\text{-распад})$$

! если ядро атома испускает α-частицу, то образуется элемент, расположенный на 2 клетки левее, если испускается β^--частица — на 1 клетку правее.



Ядерные реакции

$$^{238}_{92}U + {}^{2}_{1}H = {}^{238}_{93}Np + 2\,{}^{1}_{0}n$$

кратко $^{238}U\,(d,2n)\,^{238}Np$

Атом электронейтрален

Ядро → Протоны p^+, нейтроны n^0

Электроны $\bar{e}$

Частицы	Масса	Заряд	Как определить количество
p^+	1	+1	Равно Z и порядковому номеру
$\bar{e}$	$\frac{1}{1837}$	–1	Равно числу p^+
n^0	1	0	A–Z, где A – массовое число, A≈Ar

Na №11 ⇒ $Z = +11 \Rightarrow n_{p^+} = n_{\bar{e}} = 11; n_{n^0} = 23 - 11 = 12$

Если изменить количество:

1) **p^+** ⇒ меняется Z ⇒ меняется порядковый номер элемента, то есть образуется новый вид атомов, что и происходит при ядерных реакциях.

Химический элемент – вид атомов с определенным одинаковым зарядом ядра.

2) **n^0** ⇒ изменяется масса атома, но Z сохраняется.

Разновидности атомов одного химического элемента, имеющие одинаковый заряд ядра, но разное массовое число, называются изотопами.

3) $\bar{e}$ ⇒ образуется заряженная частица – ион. Если атом присоединяет $\bar{e}$, то превращается в анион (отрицательно заряженный ион), а если отдает $\bar{e}$ – то в катион (положительно заряженный ион).

Строение электронных оболочек атомов

1) количество энергетических уровней в атоме равно N периода.

Na в III периоде ⇒ Na (+11)))

2) по номеру группы можно определить высшую степень окисления и число $\bar{e}$ на внешнем энергетическом уровне у элементов главных подгрупп.

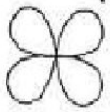
Na в I группе главной подгруппе ⇒ Na (+11))$_1$

3) максимальное количество $\bar{e}$ на энергетическом уровне $N=2n^2$, где n – номер энергетического уровня Na (+11))$_2$)$_8$)$_1$

4) одинаковое строение внешних энергетических уровней периодически повторяется, поэтому повторяются и свойства химических элементов.

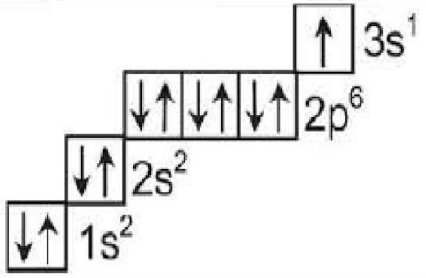
Li (+3))$_2$)$_1$ Na (+11))$_2$)$_8$)$_1$ K (+19))$_2$)$_8$)$_8$)$_1$

5) пространство, в котором движется $\bar{e}$, называется орбиталью (электронным облаком)

– s-орбиталь – p-орбиталь  – d-орбиталь

6) энергетический уровень делится на подуровни

Na (+11))$_2$)$_8$)$_1$



– свободная орбиталь

– неспаренный $\bar{e}$

– пара $\bar{e}$

Атомы по строению внешнего энергетического уровня:

⇓

с завершенным (8 $\bar{e}$) последним энергетическим уровнем

⇓

благородные газы He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn

⇓

существуют в виде одиночных атомов

⇓

с незавершенным последним энергетическим уровнем

⇓

все остальные элементы

⇓

для завершения последнего энергетического уровня отдают или присоединяют $\bar{e}$. В результате образуется химическая связь.

Химическая связь – это взаимодействие атомов, которое связывает их в молекулы, ионы, кристаллы.

Вид образовавшейся химической связи зависит от разности в электроотрицательности связанных атомов.

Электроотрицательность – свойство атомов данного химического элемента притягивать $\bar{e}$ от атомов других химических элементов для завершения последнего энергетического уровня.

В Периодической системе:

Rат уменьшается ⇒ Э. О. увеличивается ⇒ неметаллические свойства увеличиваются

Rат увеличивается

⇓

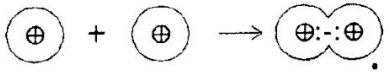
Э. О. уменьшается

⇓

металлические свойства увеличиваются

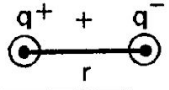
ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Взаимодействие атомов, приводящее к образованию устойчивой многоатомной системы



перераспределение и (или) обобществление электронов (внешних, валентных), повышение электронной плотности между атомами, притягивающей ядра.

1. Энергия связи — энергия, затрачиваемая на ее разрушение (обычно сотни кДж/моль)
2. Длина связи r — расстояние между ядрами связываемых атомов (обычно 0.1–0.3 нм)
3. Дипольный момент μ — при различии электроотрицательности атомов — мера полярности связи



$\mu = q \times r$

Электроотрицательность — численная характеристика способности атомов в соединениях смещать к себе электроны других атомов

Li — 1.0, F — 4.0
Rb — 0.8, I — 2.5

Правило октета: при образовании химической связи атомы 1-го — 3-го периодов стремятся к созданию устойчивой 8- (октет) или 2-х (дублет) -электронной оболочки инертного газа

передача электронов

обобществление электронов

обобществление электронной пары одного атома

обобществление электронов между всеми атомами кристалла

ИОННАЯ СВЯЗЬ

$Na\cdot + \cdot\ddot{Cl}: \rightarrow Na^+ + :\ddot{Cl}:^-$

I,II VI,VII [Ne] [Ar]

твердые вещества, высокие $T_{плавления}$ } силы притяжения между ионами

при плавлении, растворении в воде хорошо проводят электрический ток

$Na|:\ddot{Cl}: \rightarrow Na^+ + Cl^-$

плавный переход

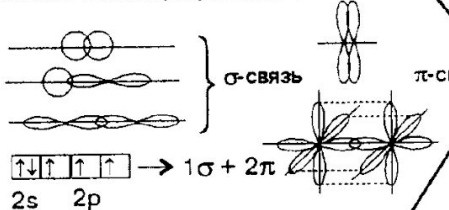
КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗЬ

$:\ddot{Cl}\cdot + :\ddot{Cl}\cdot \rightarrow :\ddot{Cl}:\ddot{Cl}: (Cl{-}Cl)$

$:N\cdot + :N\cdot \rightarrow :N :N: (N{\equiv}N)$

направленность связи — формы орбиталей

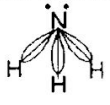
Различные типы перекрывания е-облаков



N_2 ↑↓ | ↑ | ↑ → 1σ + 2π

2s 2p

Часто наблюдается гибридизация *s*-, *p*- и *d*-орбиталей



отталкивание

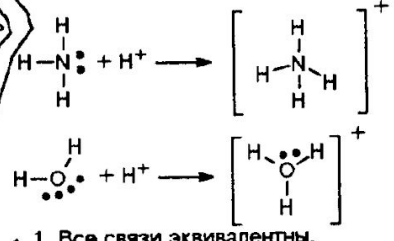
∡ HNH>90° → 107°

При соединении атомов с различными электроотрицательностями — полярная связь

ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЙ МЕХАНИЗМ

донор — имеет неподеленную е-пару

акцептор — свободную орбиталь (H^+)



1. Все связи эквивалентны.
2. Заряд распределен по всем атомам

МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

электропроводность, теплопроводность, ковкость металлов.

Модель «электронного газа», который удерживает вместе атомные положительно заряженные остовы.

Современная модель — электроны расположены не на отдельных энергетических уровнях, а в «энергетической зоне», и легко в этой зоне перемещаются

ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

Связь Э'...Н...Э", где Э' и Э" — атомы элементов с большими значениями электроотрицательности, чем ЭО Н. Все три атома Э', Э" и Н расположены на прямой, например F···H—O, O···H—N.

ВАЛЕНТНОСТЬ

1853 г. — Франкланд. Способность атома присоединять или замещать определенное число других атомов при образовании молекулы

ЭЛЕКТРОВАЛЕНТНОСТЬ — способность атома, образующего ионную связь, отдавать или принимать определенное число электронов

КОВАЛЕНТНОСТЬ — способность образовывать общие электронные пары

Для характеристики перераспределения электронов при образовании связи.

СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ — условный заряд атома, вычисленный по определенным правилам:

1. Степень окисления (СО) атома в простом веществе равна 0 (H_2, P_4, S_8 и др.)
2. Алгебраическая сумма СО атомов в молекулах (CO_2, CH_4) равна 0, в ионе (SO_4^{2-}, MnO_4^-) — его заряду
3. Степень окисления F в его соединениях всегда равна −1
4. СО атомов щелочных и щелочноземельных металлов в соединениях всегда равна +1 и +2
5. СО Н в соединениях +1 (см. также п. 7)
6. СО О в соединениях −2 (см. также п. 7)
7. Всегда предпочтение отдается правилу с меньшим номером, поэтому $K^{+1}H^{-1}$; $H_2^{+1}O_2^{-1}$ и др.
8. СО может быть отрицательной, положительной, равной 0 ($Fe(CO)_5$ и др.), дробной ($K_2S_5^{-0.4}$)

Сущность химической реакции состоит в получении новых веществ, в перегруппировке атомов исходных веществ в продукты реакции

Количественно химическая реакция может быть охарактеризована скоростью протекания и глубиной протекания

Скорость протекания (химическая кинетика)

Скорость гомогенной химической реакции определяется количеством вещества (числом молей Δn), превращенного в объеме (V) за промежуток времени (Δt):

$$\vartheta = \frac{\Delta n}{V\Delta t} \xrightarrow[V = const]{} \vartheta = -\frac{\Delta C_{реаг}}{\Delta t} = +\frac{\Delta C_{продукт}}{\Delta t}$$

Чем определяется скорость?

Реакция происходит при столкновении молекул реагирующих веществ, поэтому скорость определяется ① числом столкновений и ② их энергией

① **Концентрация** (число молекул в единице объема). Чем выше концентрация, тем чаще происходят столкновения.

$\vartheta \approx [A]\cdot[B]$ для $A + B \rightarrow C$

$\vartheta \approx k[A]\cdot[B]$ где k — константа скорости ($k = \vartheta$, если, например, $[A] = [B] = 1$)

Если в реакции в отдельном столкновении, т.е. элементарном акте, участвуют n молекул A и m — B, т.е. $nA + mB \rightarrow C$, то

$$\vartheta = k\cdot[A]^n\cdot[B]^m$$

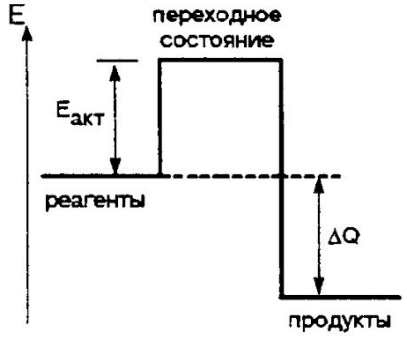
Закон действующих масс (К.М.Гульдберг и П.Ваге, 1864 г)

n, m — порядки реакции — часто не равны стехиометрическим коэффициентам. Причина — сложный механизм реакций.

② **Температура** (мера кинетической энергии молекул). Чтобы реакция прошла, необходимо разрушить связи в исходной молекуле. Для этого требуется энергия (энергия активации). Молекулы должны столкнуться с определенной энергией.

Так как доля молекул, обладающих необходимой энергией, быстро увеличивается с ростом температуры, скорость реакции резко возрастает с ростом температуры.

Приближенное правило Вант-Гоффа: скорость возрастает в 2–4 раза при нагревании на 10°C.



Уравнение Аррениуса: $k = const\cdot e^{-\frac{E_{акт}}{RT}}$,

R — газовая постоянная, T — температура, K

③ **Катализатор** — изменение механизма реакции → уменьшение энергии активации → увеличение скорости.

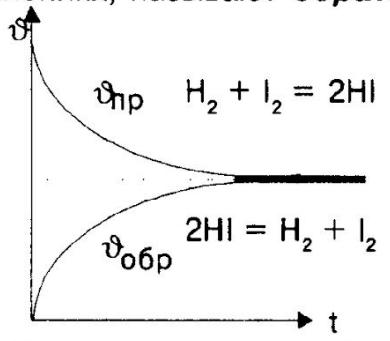
Ингибитор — уменьшение скорости реакции.

Глубина протекания (химическая термодинамика)

Многие химические реакции не удается довести до конца

$$\underset{смесь}{H_2 + I_2} \Rightarrow 350°C \Rightarrow 80\%HI + 10\%H_2 + 10\%I_2 \Leftarrow 350°C \Leftarrow \underset{чистый}{HI}$$

Реакции, протекающие одновременно в двух противоположных направлениях, называют ***обратимыми***



При равновесии: $\vartheta_{пр} = \vartheta_{обр}$

Химическое равновесие имеет динамический характер

Для реакции: $mA + nB \rightleftarrows pC + qD$

константа равновесия K

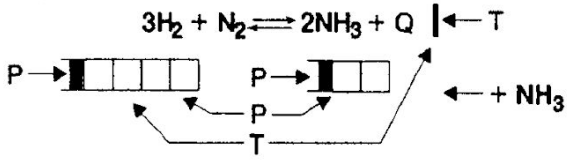
$$K = \frac{[C]^p[D]^q}{[A]^m[B]^n}$$

При данной температуре K имеет постоянное значение, характеризует равновесный состав смеси

Способы смещения химического равновесия

Принцип Ле Шателье: если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказывать внешнее воздействие (изменить T, P, концентрацию), то равновесие в системе смещается в том направлении, при котором эффект воздействия уменьшается.

$$3H_2 + N_2 \rightleftarrows 2NH_3 + Q$$



Катализатор **не** влияет на положение равновесия (константу равновесия), а только ускоряет его достижение

Смещение химического равновесия. Принцип Ле-Шателье.

Если на систему, находящуюся в равновесии, производится внешнее воздействие, то оно вызывает процесс, ведущий к уменьшению результата воздействия.

P. Увеличение давления (для газов) смещает равновесие в сторону реакции, ведущей к уменьшению объема.

T. Увеличение температуры смещает положение равновесия в сторону эндотермической реакции.

C. Увеличение концентрации исходных веществ и удаление продуктов из сферы реакции смещает равновесие в сторону прямой реакции.

«Бегство от насилия»

$$N_2 + 3H_2 \Leftrightarrow 2NH_3 + 46{,}2 \text{ кДж/моль} \quad (1)$$

• **Изменение температуры**: при повышении t° ускоряется эндотермический процесс, при понижении - быстрее протекает экзотермическая реакция.

Повышение t° способствует протеканию обратной реакции уравнения (1).

• **Изменение давления**: при повышении давления равновесие смещается в направлении образования веществ, занимающих меньший объем, понижение давления способствует процессу, сопровождающемуся увеличением объема.

Повышение давления способствует протеканию прямой реакции уравнения (1).

• **Изменение концентрации**: при повышении концентрации реагента в системе развивается процесс, уменьшающий концентрацию этого вещества.

Повышение концентрации реагентов способствует протеканию прямой реакции.

• **Катализаторы** одинаково ускоряют как прямую, так и обратную реакцию и поэтому на смещение равновесия влияния не оказывают, а только способствуют более быстрому его достижению.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

реакции, протекающие с изменением степеней окисления атомов

Условно считают, что окисление — это отдача атомом, ионом, молекулой электронов, а восстановление — присоединение к ним электронов. При окислении степень окисления атома возрастает, при восстановлении уменьшается.

Окисление одних атомов (А) в данной реакции: $A - n\bar{e} = A^{n+}$ (А — восстановитель) всегда сопровождается

восстановлением других атомов (Э) в данной реакции: $Э + n\bar{e} = Э^{n-}$ (Э — окислитель)

ВОССТАНОВЛЕНИЕ

понижение степени окисления

... −3 −2 −1 0 1 2 3...

повышение степени окисления

ОКИСЛЕНИЕ

Окислительно-восстановительные реакции

Межмолекулярные

$$2\overset{+3}{NaCrO_2} + 3\overset{0}{Br_2} + 8NaOH = 2Na_2\overset{+6}{CrO_4} + 6\overset{-1}{NaBr} + 4H_2O$$

восстановитель — окислитель

Внутримолекулярные

атомы различных элементов

$$4\overset{+5}{H}\overset{-2}{N}O_3 = 2H_2O + 4\overset{+4}{N}O_2 + \overset{0}{O_2}$$

с участием атомов одного элемента (диспропорционирование)

$$4\overset{+5}{K}\overset{-2}{Cl}O_3 = 3\overset{+7}{K}\overset{-2}{Cl}O_4 + \overset{-1}{K}Cl$$

Для того, чтобы определить направление протекания и продукты реакции, необходимо установить:

Окислители:

1. Простые вещества, образованные атомами элементов-неметаллов VI–VII групп (F_2, O_3, O_2, Cl_2, Br_2 и др.)
2. Многие многозарядные ионы металлов:
   $Fe^{3+} + \bar{e} = Fe^{2+}$; $Cu^{2+} + \bar{e} = Cu^{+}$
3. Ионы, содержащие атомы элементов в высоких степенях окисления:
   MnO_4^- (Mn VII), $Cr_2O_7^{2-}$ (Cr VI)
4. Ионы и молекулы, содержащие атомы неметаллов в высших степенях окисления:
   $H\overset{+5}{N}O_3$, $K\overset{+5}{Cl}O_3$ и др.
5. Кислоты (за счет ионов H^+)
6. Пероксиды, надпероксиды, озониды
   H_2O_2, K_2O_4, KO_3

Восстановители:

1. Атомы металлов I–III групп и др. (Na, Ca, Al, Fe...)
2. Отрицательно заряженные ионы неметаллов S^{2-}, Cl^- и др.
3. Многие сравнительно малозарядные ионы металлов (Fe^{2+}, Mn^{2+} и др.)
4. Ионы и молекулы, содержащие атомы в промежуточных степенях окисления:
   $\overset{+4}{S}O_2$, $\overset{+4}{S}O_3^{2-}$, $H_3\overset{+3}{P}O_3$ и др.
5. H_2, CO, CH_4, NH_3, C
6. Гидриды металлов I–III групп (CaH_2, LiH и др.)

Для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций используют:

Метод электронно-ионного баланса
(в водных растворах)

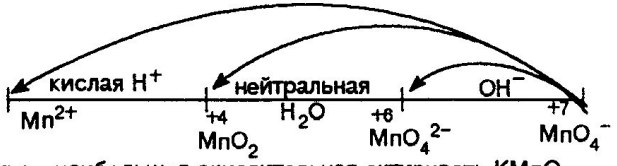
1. Найти окислитель и восстановитель.
2. Определить, какие ионы существуют в растворе
3. Записать схемы полуреакций окисления и восстановления
4. Сбалансировать число атомов в каждой части, добавляя
   H^+ или H_2O — в кислой среде
   OH^- или H_2O — в щелочной
5. Уравнять число электронов (зарядов)
6. Суммировать полуреакции в полное электронно-ионное уравнение (электроны сокращаются!)
7. Найти коэффициенты

$KMnO_4 + HCl \rightarrow KCl + MnCl_2 + Cl_2 + H_2O$

2	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$ (восстановление)
5	$2Cl^- - 2e^- = Cl_2$ (окисление)

$2MnO_4^- + 10Cl^- + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 5Cl_2 + 8H_2O$

$2KMnO_4 + 16HCl = 2KCl + 2MnCl_2 + 5Cl_2 + 8H_2O$



т.о., наибольшая окислительная активность $KMnO_4$ — в кислой среде (обычно используют разбавл. H_2SO_4)

Метод электронного баланса
(газ + газ, газ + тв., тв. + тв.)

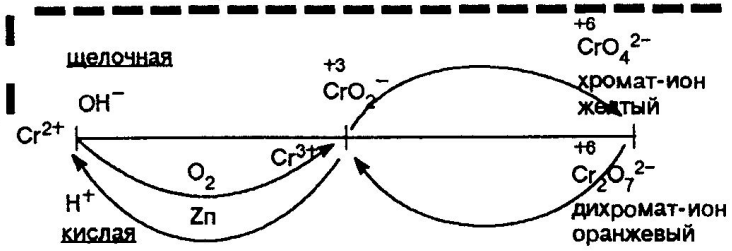
1. Найти окислитель и восстановитель
2. Записать схемы полуреакций окисления и восстановления
3. Сбалансировать заряды и электроны
4. Суммировать полуреакции в полное электронное уравнение (электроны должны сократиться)
5. Найти коэффициенты

$Al + O_2 \rightarrow Al_2O_3$

4	$\overset{0}{Al} - 3e = \overset{+3}{Al}$ (окисление)
3	$O_2^0 + 4e = 2O^{-2}$ (восстановление)

$4Al + 3O_2 = 4\overset{+3}{Al} + 6O^{-2}$

$4Al + 3O_2 = 2Al_2O_3$



Cr_2O_3 — темно-зеленый; CrO_3 — темно-красный

$2KCrO_2 + 3Br_2 + 8KOH \rightarrow 2K_2CrO_4 + 6KBr + 4H_2O$

$K_2Cr_2O_7 + 14HCl \rightarrow 2CrCl_3 + 3Cl_2\uparrow + 2KCl + 7H_2O$

Степень окисления – это условный заряд атома в соединении, вычисленный исходя из предположения, что все связи в веществе ионные.

Правила определения степени окисления	Составление формул бинарных соединений по степени окисления
1) В простых веществах степень окисления атомов равна 0. 2) Атомы более электроотрицательного элемента присоединяют $\bar{e}$ и приобретают ⊖ степень окисления. 3) Атомы менее электроотрицательного элемента отдают $\bar{e}$ и приобретают ⊕ степень окисления. 4) Сумма степеней окисления в соединении равна 0. $Al_2^{+3}O_3^{-2} \rightarrow (+3)\cdot 2+(-2)\cdot 3=0$ $H_3^{+1}\overset{+5}{P}O_4^{-2} \rightarrow (+1)\cdot 3+(+5)+(-2)\cdot 4=0$ $\overset{x}{Si}O_2^{-2} \rightarrow x+(-2)\cdot 2=0 \Rightarrow x=+4$ $H_2^{+1}\overset{x}{S}O_4^{-2} \rightarrow (+1)\cdot 2+x+(-2)\cdot 4=0 \Rightarrow x=+6$	1) На первом месте пишем знак менее электроотрицательного элемента, на втором – более. 2) Определяем, сколько $\bar{e}$ может отдать атом менее электроотрицательного элемента, а сколько присоединить $\bar{e}$ атом более электроотрицательного элемента. 3) Находим наименьшее общее кратное обеих степеней окисления и делим его на каждую из них – получаем индексы. $\overset{+3\ -2}{Al\,S} \rightarrow Al_2S_3$; $\overset{+5\ -2}{P\,O} \rightarrow P_2O_5$ $\overset{+6\ -2}{S\,O} \rightarrow SO_3$

Количественные величины

Величина и ее обозначение	Определения, понятия	Единицы измерения
Количество вещества, n	Величина, которая дает представление о числе структурных частиц в порции вещества. 1 моль – такое количество вещества, в котором содержится столько же структурных частиц (атомов, молекул, ионов), сколько содержится атомов в 12 г углерода	Моль, кмоль, ммоль
Постоянная Авогадро, N_A	Величина, которая показывает, сколько частиц содержится в 1 моле вещества: $6{,}02 \cdot 10^{23}$	$\frac{1}{моль}$ ($моль^{-1}$)
Число частиц, N	$N = n \cdot N_A$	Отсутствует
Молярная масса, M	Масса одного моля вещества. Численно равна его относительной молекулярной (атомной) массе $M = \frac{m}{n}$; $\lvert M \rvert = \lvert Mr \rvert$; $\lvert M \rvert = \lvert Ar \rvert$	г/моль кг/кмоль мг/ммоль
Молярный объем газов, Vм	Объем, который занимает 1 моль газообразного вещества. При нормальных условиях (t=0° C; P=760 мм рт. ст.) равен 22,4 л $V_м = \frac{V}{n}$	л/моль мл/ммоль $м^3$/кмоль
Относительная плотность газов, D	Величина, показывающая, во сколько раз один газ легче (тяжелее) другого, то есть, во сколько раз плотность одного газа (меньше) больше плотности другого $D = \frac{M_1}{M_2}$	Отсутствует

Величина и ее обозначение	Определения, понятия	Единица измерения
Массовая доля элемента в веществе, ω	$\omega = \frac{Ar(э) \cdot n}{Mr} (\times 100\%)$, где n – количество атомов в молекуле.	Отсутствует или %
Массовая доля вещества в растворе (смеси), ω	В растворе: $\omega = \frac{m_{раствор.вещества}}{m_{раствора}} (\times 100\%)$ В смеси: $\omega = \frac{m_1}{m_1 + m_2 + m_3} (\times 100\%)$, где m_1, m_2, m_3 – массы компонентов смеси	Отсутствует или %
Объемная доля вещества в смеси, φ	$\varphi = \frac{V_1}{V_1 + V_2 + V_3} (\times 100\%)$ где V_1, V_2, V_3 – объемы компонентов смеси	Отсутствует или %
Молярная концентрация, C	$C = \frac{n}{V}$, где n – количество растворенного вещества, V – объем раствора	моль/л

Смеси

Неоднородные – смеси, в которых невооруженным глазом или с помощью микроскопа можно заметить частицы веществ, составляющих смесь (например, смесь глины с водой).

Однородные – смеси, в которых даже с помощью микроскопа нельзя обнаружить частицы веществ, составляющих смесь (например, раствор сахара в воде).

Способы разделения смесей

Фильтрование
Отстаивание
Декантация

Выпаривание
Перегонка
Кристаллизация

РАСТВОРЫ

Гомогенные системы переменного состава, состоящие из двух и более компонентов

Растворитель — количественно преобладает и находится в том же агрегатном состоянии, что и образующийся раствор

Устойчивость определяется размером распределенных частиц

- ~ $10^{-9} \div 10^{-10}$ м → истинные растворы → растворы электролитов; растворы неэлектролитов
- ~ $10^{-6} \div 10^{-6}$ м → коллоидные растворы
- ~ $10^{-4} \div 10^{-5}$ м → суспензии (твердые в жидком) эмульсии (жидкие в жидком)

Количественная характеристика

Массовая доля $W = \frac{m_1 \text{ (масса растворенного вещества)}}{m_2 \text{ (общая масса раствора)}}$

обычно выражают в процентах

Если количество растворенного вещества n отнесено к общему объему раствора V, то говорят о **молярной концентрации C**

$$C = \frac{n_{\text{растворенного вещества}}}{V_{\text{раствора}}} \text{ (моль/дм}^3\text{; моль/л)}$$

Качественная характеристика

Разбавленные: относительно малое содержание растворенного вещества.

Концентрированные: относительно высокое содержание растворенного вещества. Например, 95–98% масс. H_2SO_4

Растворение, растворимость

подобное растворяется в подобном

избыток [твердое вещество] $\underset{\text{кристаллизации}}{\overset{\text{растворение}}{\rightleftarrows}}$ [вещество в растворе] над твердым веществом

Равновесие: насыщенный раствор. Отсутствие равновесия — ненасыщенный раствор (концентрация ниже насыщенного), или пересыщенный раствор — выше насыщенного.

Концентрация насыщенного раствора — мера **растворимости** вещества, его способности растворяться в данном растворителе.

Растворы – однородная система, состоящая из частиц растворенного вещества, растворителя и продуктов их взаимодействия

Растворение – физико-химический процесс: происходит диффузия, и в результате взаимодействия растворенного вещества с водой образуются **гидраты**

По содержанию растворенного в-ва

- **Разбавленные** – растворенного вещества намного меньше, чем растворителя
- **Концентрированные** – количества растворенного вещества и растворителя сравнимы друг с другом

По насыщенности

- **Насыщенный** – раствор, в котором при данной температуре вещество больше не растворяется
- **Ненасыщенный** – раствор, в котором при данной температуре вещество еще может растворяться
- **Пересыщенный** – раствор, в котором при данной температуре находится в растворенном состоянии больше вещества, чем в его насыщенном растворе при тех же условиях

По агрегатному состоянию:

- Твердые (сплавы металлов)
- Жидкие (растворы солей в воде)
- Газообразные (воздух)

Насыщенность раствора зависит от растворимости веществ

Вещества по растворимости:

- Хорошо растворимые – NaCl; K_2SO_4. В 100 г воды растворяется более 1 г
- Мало растворимые – $CaSO_4$; $MgSO_3$. В 100 г воды растворяется от 1 г до 0,01 г
- Практически нерастворимые – $Fe(OH)_3$; $BaSO_4$. В 100 г воды растворяется менее 0,01 г

При повышении температуры растворимость твердых веществ обычно увеличивается, а газов – уменьшается.

Если теплота в результате растворения:
- выделяется, то с увеличением температуры растворимость уменьшается. Например, растворение в воде O_2.
- поглощается, то с увеличением температуры растворимость увеличивается. Например, растворение в воде KCl, KNO_3 и др.

Для газов — **закон Генри** — с увеличением давления растворимость газа увеличивается.

Растворение

→ Преимущественно **химический** процесс $P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4$

$2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2\uparrow$

нельзя физически выделить исходное вещество

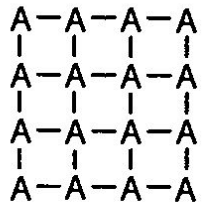
→ Преимущественно **физический** процесс $NaCl + H_2O$

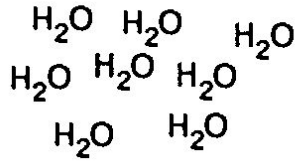
I_2 + бензол

можно выделить физически растворенное вещество

⇩

твердое вещество + молекулы растворитеря $\xrightarrow[\text{(гидратация)}]{\text{сольватация}}$ **$A \cdot nH_2O$ сольваты (гидраты)**





$[Al(H_2O)_6]^{3+}$

$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$

⇩

иногда настолько прочны, что могут быть выделены из раствора в кристаллическом состоянии ⇦ кристаллогидраты

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$

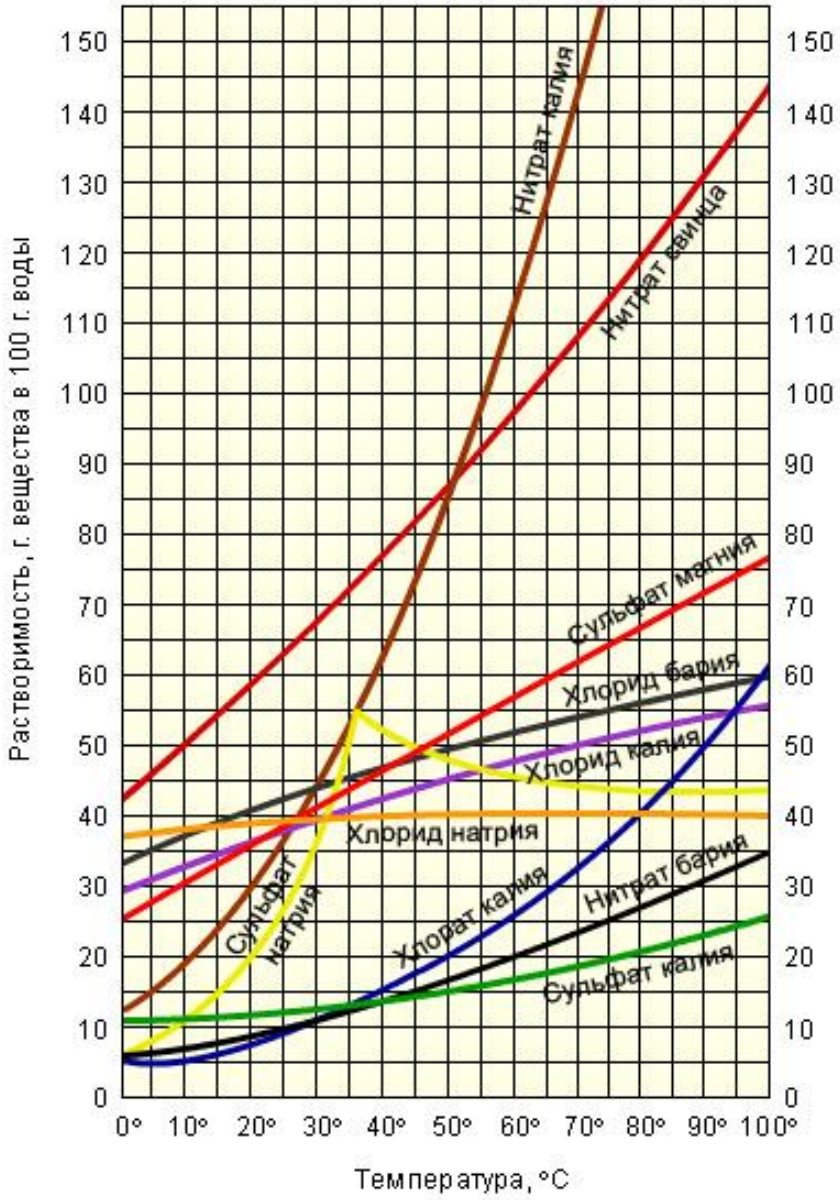
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$

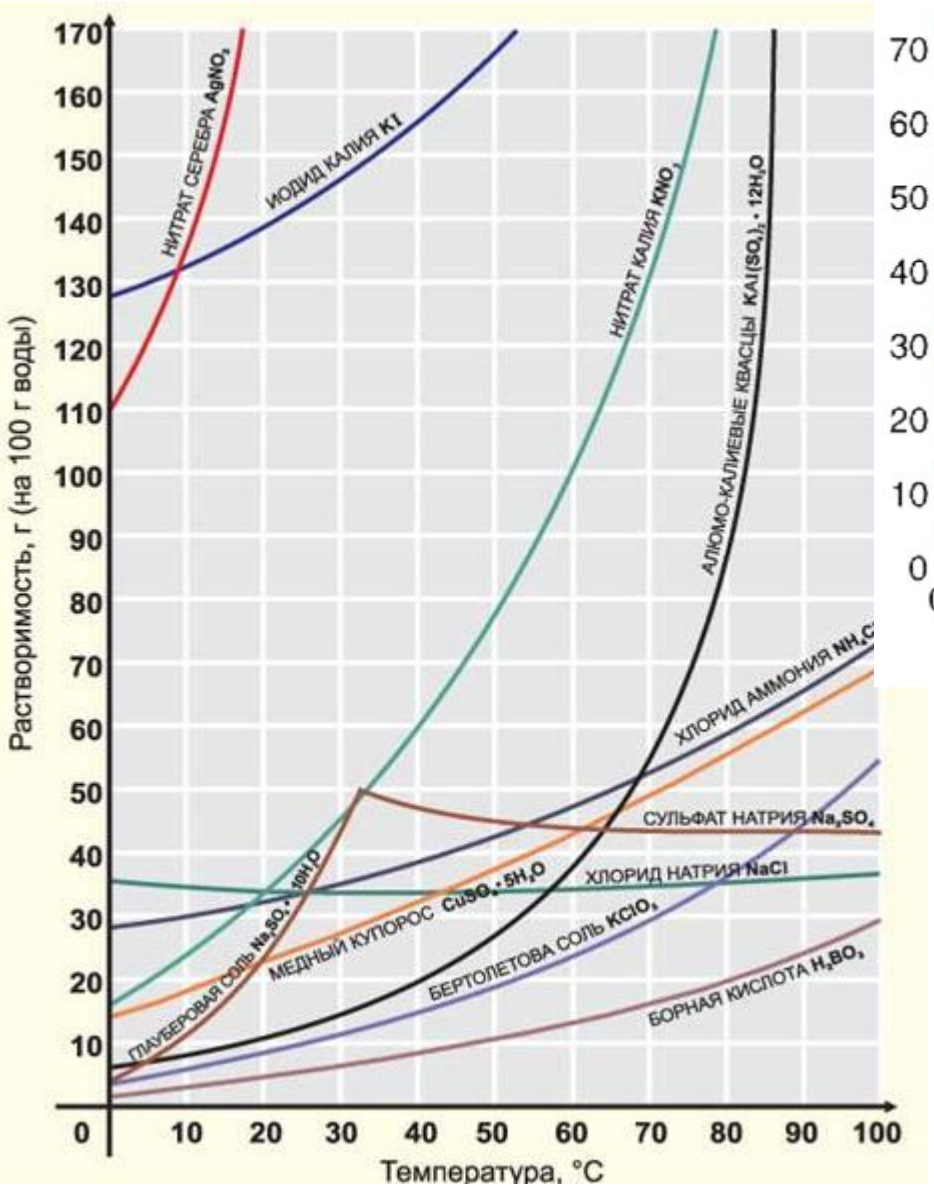
Тепловые эффекты

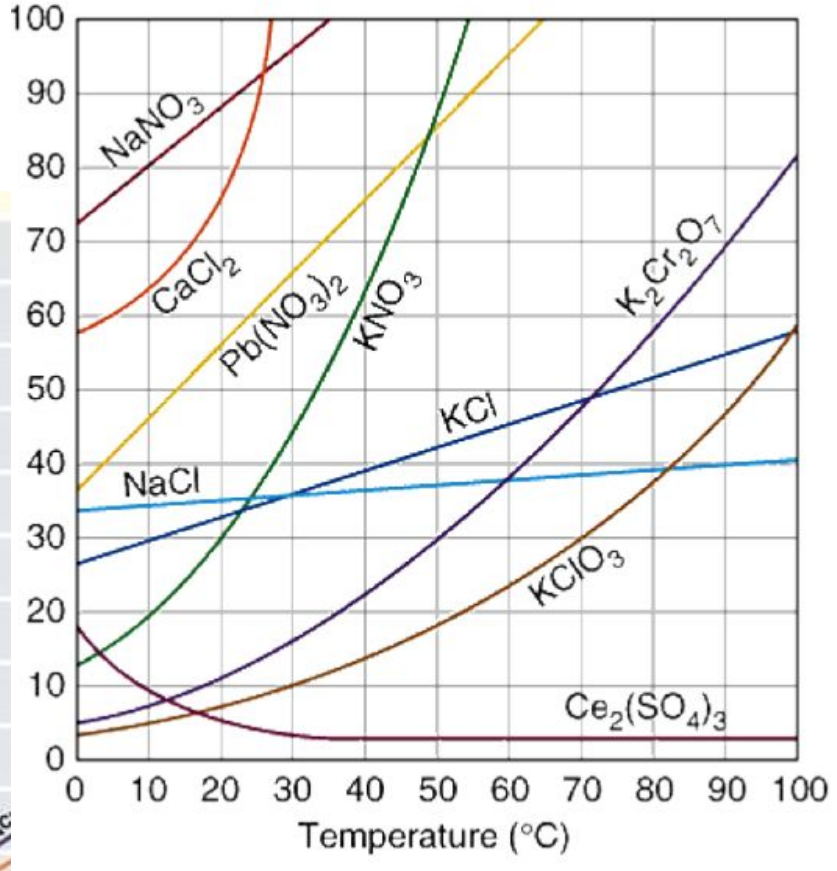
$\Delta Q_1 < 0$ ~~A A A A~~ $\xrightarrow[\text{энергия поглощается}]{\text{разрыв связей}}$ A A A A A $\xrightarrow[\text{образование новых связей}]{\text{сольватация (гидратация)}}$ **$A \cdot nH_2O$** $\Delta Q_2 > 0$

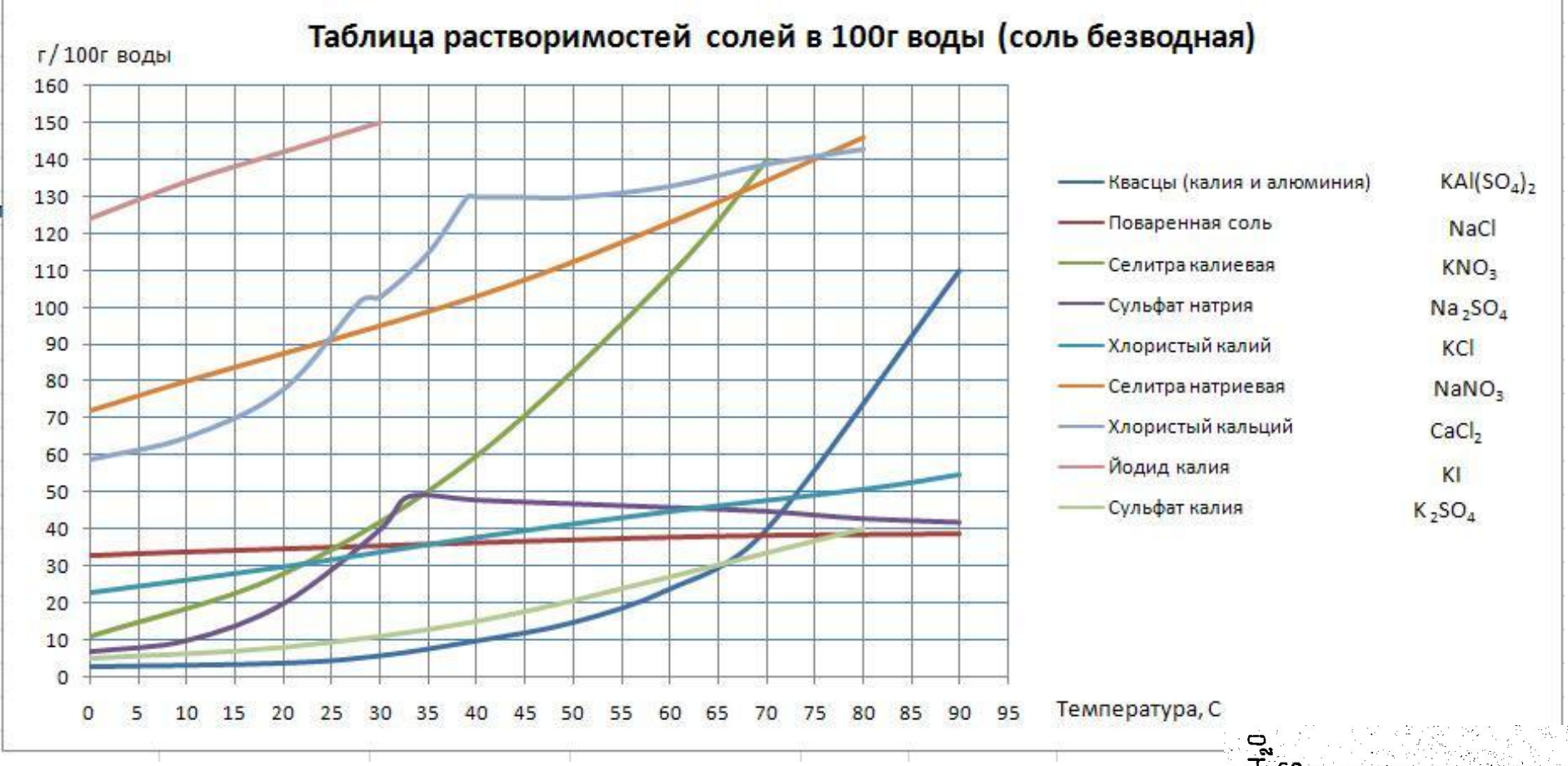
энергия **выделяется**

общий тепловой эффект $\Delta Q = \Delta Q_2 - \Delta Q_1$


Растворимость, г. вещества в 100 г. воды
Температура, °C
Нитрат калия
Нитрат свинца
Сульфат магния
Хлорид бария
Хлорид калия
Хлорид натрия
Сульфат натрия
Хлорат калия
Нитрат бария
Сульфат калия


Растворимость, г (на 100 г воды)
Температура, °C
НИТРАТ СЕРЕБРА AgNO3
ИОДИД КАЛИЯ KI
НИТРАТ КАЛИЯ KNO3
АЛЮМО-КАЛИЕВЫЕ КВАСЦЫ KAl(SO4)2 · 12H2O
ХЛОРИД АММОНИЯ NH4Cl
СУЛЬФАТ НАТРИЯ Na2SO4
ХЛОРИД НАТРИЯ NaCl
МЕДНЫЙ КУПОРОС CuSO4 · 5H2O
ГЛАУБЕРОВАЯ СОЛЬ Na2SO4 · 10H2O
БЕРТОЛЕТОВА СОЛЬ KClO3
БОРНАЯ КИСЛОТА H3BO3


NaNO3
CaCl2
Pb(NO3)2
KNO3
K2Cr2O7
KCl
NaCl
KClO3
Ce2(SO4)3
Temperature (°C)



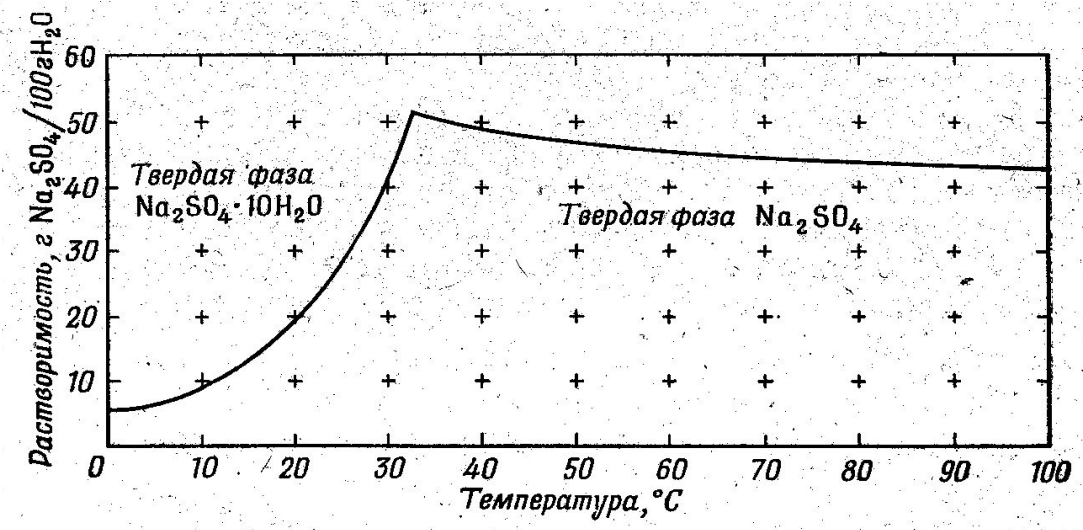


Рис. 127. Растворимость сульфата натрия в воде.

Электролитическая диссоциация

Вещества	
Неэлектролиты – вещества, водные растворы и расплавы которых не проводят электрический ток	Электролиты – вещества, водные растворы и расплавы которых проводят электрический ток
Химическая связь	
Ковалентная неполярная и малополярная	Ионная и ковалентная сильнополярная
Все простые вещества, оксиды, многие органические вещества	Соли, щелочи, кислоты

Процесс распада электролита на ионы называется электролитической диссоциацией. (ЭД)

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

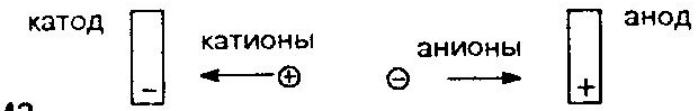
Растворы многих солей, кислот, оснований

1. Проводят электрический ток (хотя в сухом состоянии — изоляторы)
2. Некоторые коллигативные свойства растворов ($T_{кипения}$, $T_{замерзания}$ и т.д.) изменяются т.о., как будто число частиц в целое число раз больше, чем число молекул (формульных единиц) растворенного вещества.

Электролиты — вещества, растворы и расплавы которых проводят электрический ток

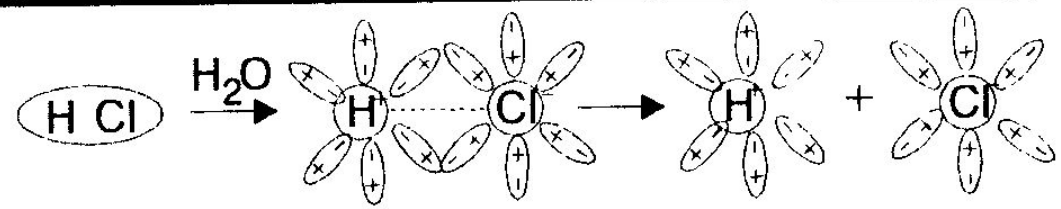
Теория электролитической диссоциации 1887 г. Сванте Аррениус

1. При внесении в воду электролитов в растворе оказываются положительно и отрицательно заряженные частицы (ионы) (**электролитическая диссоциация**)
2. Под действием электрического тока ионы перемещаются
3. Электролитическая диссоциация может быть обратима
4. Степень диссоциации зависит от природы электролита и растворителя, T, концентрации



Механизм

диссоциации на ионы полярной молекулы



$-\Delta Q_{разрушения\ связи}$ $+\Delta Q_{сольватации\ (гидратации)}$

гидратированные (сольватированные) ионы

Количественно процесс $AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$ характеризуют **степенью диссоциации** α и **константой диссоциации** $K_{дис}$

$$\alpha = \frac{n_{(число\ распавшихся\ молекул)}}{N_{(исходное\ число\ молекул\ \underbrace{\textbf{в растворе}})}}$$

значение α не связано с растворимостью вещества в воде

$$K_{дис} = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}$$

$K_{дис}$ — константа при **данной** температуре

Условное деление электролитов по силе для 0.1 моль/л растворов

3% ← α → 30%

Слабые электролиты H_2S, H_2CO_3, CH_3COOH, фенол, $NH_3 \cdot H_2O$

Электролиты средней силы (по 1- й ступени) H_2SO_3, H_3PO_4

Константа диссоциации

$$AB \rightleftharpoons A^+ + B^- \quad K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}$$

Ступенчатая диссоциация

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^- \qquad K_1 = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7 \cdot 10^{-3}$$

$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-} \qquad K_2 = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6 \cdot 10^{-8}$$

$$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-} \qquad K_3 = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 4 \cdot 10^{-13}$$

Вода — слабый электролит

$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$ — аутодиссоциация

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} \longrightarrow K'[H_2O] = [H^+][OH^-] = 10^{-14}\ (22°)$$ (ионное произведение воды)

$$[H^+] = \frac{H_2O}{[OH^-]}$$

$[H_2O] = const$

$[H^+] = [OH^-]$ — нейтральная

$[H^+] > [OH^-]$ — кислая

$[H^+] < [OH^-]$ — щелочная

Водородный показатель

$pH = -lg[H^+]$

$pH = 7$

$pH < 7$

$pH > 7$

Сильные электролиты гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов, некоторые кислоты, соли (почти все).

<u>Произведение растворимости</u>

Малорастворимые соли — это сильные электролиты. Их растворимость м.б. охарактеризована концентрацией ионов в насыщенном растворе

$$BaSO_4 = Ba^{2+} + SO_4^{2-}$$

$$K = \frac{[Ba^{2+}][SO_4^{2-}]}{[BaSO_4]}; \ [BaSO_4] = const$$

$$K' = ПР_{BaSO_4} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$$

При T = *const* ПР = *const*

Если $[A^+][B^-] > ПР$, ↓ осадок

Ионные реакции: реакции между ионами, протекающие в растворе электролитов

Протекают в случае образования осадков ↓, легколетучих веществ ↑ и малодиссоциированных веществ

$NaCl + K_2SO_4 \neq$
$KOH + NaCl \neq$

} Смеси ионов, реакции не идут. Нельзя говорить об изменении состава исходных веществ

$Na_2SO_4 + BaCl_2 = 2NaCl + BaSO_4\downarrow$

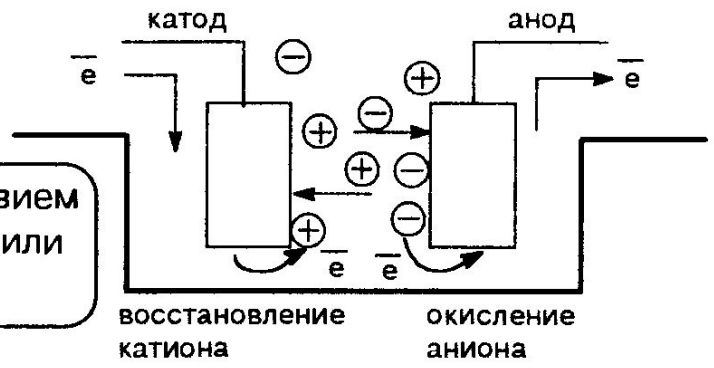
в ионной форме:

$2Na^+ + SO_4^{2-} + Ba^{2+} + 2Cl^- = BaSO_4\downarrow + 2Na^+ + 2Cl^-$

$SO_4^{2-} + Ba^{2+} = BaSO_4\downarrow$ — краткая форма

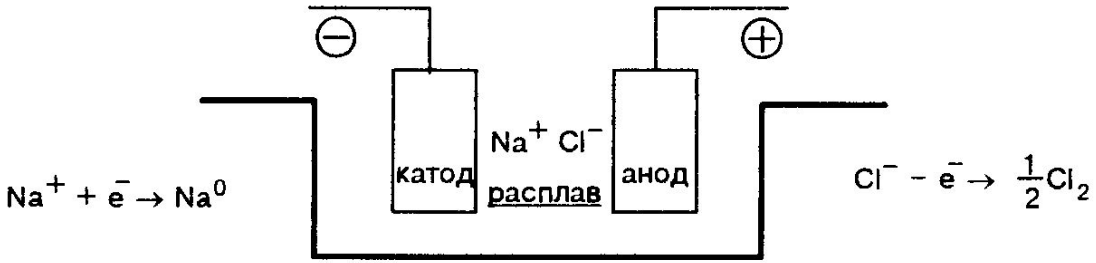
ЭЛЕКТРОЛИЗ

Электролиты ⟶ ⊕ ⊖ проводят электрический ток



Совокупность химических реакций, протекающих под действием электрического тока на электродах, помещенных в раствор или расплав электролита, называется ***электролизом***

① Расплав NaCl = $Na^+ + Cl^-$



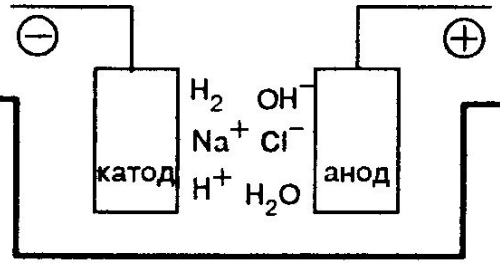
$Na^+ + e^- \rightarrow Na^0$

$Cl^- - e^- \rightarrow \frac{1}{2}Cl_2$

суммарно
$$\begin{cases} Na^+ + Cl^- \rightarrow Na^0 + \frac{1}{2}Cl_2 \\ 2NaCl \rightarrow 2Na + Cl_2 \end{cases}$$

② Раствор NaCl

В растворе — сложнее из-за присутствия воды



$Na^+ + e \rightarrow Na^0$

pH ≥ 7 $[2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-]$

pH < 7 $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

$Cl^- - e^- \rightarrow \frac{1}{2}Cl_2$

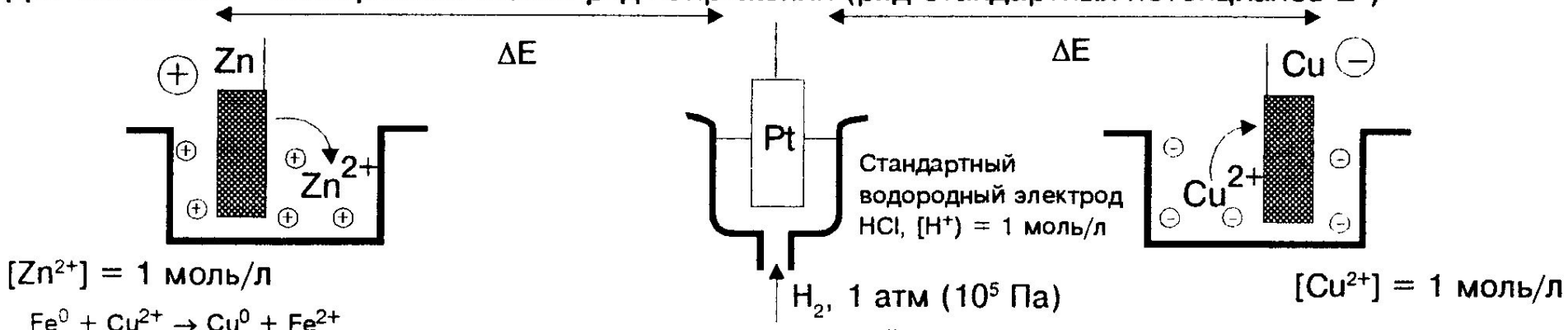
$[2H_2O - 4e^- \rightarrow O_2 + 4H^+]$ pH ≤ 7

$2OH^- - 4e^- \rightarrow O_2 + 2H_2O$ pH > 7

суммарно
$$\begin{cases} 2H_2O + 2Cl^- \rightarrow Cl_2\uparrow + H_2\uparrow + 2OH^- \\ 2H_2O + 2NaCl \rightarrow Cl_2\uparrow + H_2\uparrow + 2NaOH \end{cases}$$

Еще сложнее электролиз протекает в смесях солей. Возможность осуществления того или иного процесса зависит от окислительно-восстановительных свойств ионов в растворе

Для металлов — электрохимический ряд напряжений (ряд стандартных потенциалов E°)



$Fe^0 + Cu^{2+} \rightarrow Cu^0 + Fe^{2+}$

$2FeCl_3 + Cu = CuCl_2 + 2FeCl_2$

усиление восстановительных свойств атомов *металлов*

окисленная форма	K^+	Ca^{2+}	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}	Cr^{2+}	Fe^{2+}	Cr^{3+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Sn^{2+}	Pb^{2+}	H^+	Cu^{2+}	Fe^{3+}	Ag^+	Au^{3+}
восстановленная форма	K	Ca	Na	Mg	Al	Mn	Zn	Cr	Fe	Cr^{2+}	Co	Ni	Sn	Pb	H_2	Cu	Fe^{2+}	Ag	Au

увеличение окислительной способности *ионов*

Для анионов — аналогично можно построить ряд

увеличение восстановительной активности анионов

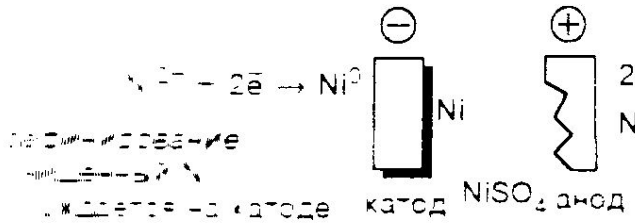
F^- NO_3^- SO_4^{2-} OH^- — окисляются молекулы воды:

$2H_2O - 4e \rightarrow O_2 + 4H^+$

$4OH^- - 4e \rightarrow O_2 + 2H_2O$

Cl^- Br^- I^- S^{2-} — окисляются сами при электролизе водных растворов

Электролиз с активным анодом



$Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni^0$ — никелирование изделия, осаждается на катоде

$2H_2O - 4e \rightarrow O_2 + 4H^+$

$Ni^0 - 2e \rightarrow Ni^{2+}$

черновой Ni растворяется на аноде

Законы электролиза: М. Фарадей — равные количества электричества выделяют на электродах эквивалентные массы веществ

96520 Кл

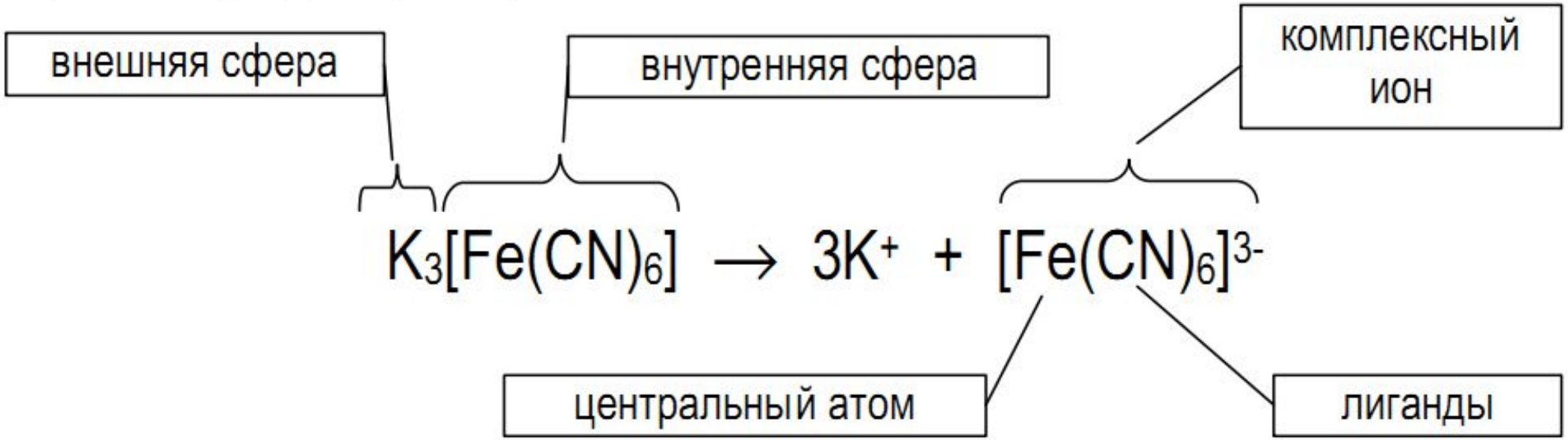
$$m = \frac{Э \cdot I \cdot t}{F} = \frac{Э \cdot I \cdot t}{96520}$$

где Э — электрохимический эквивалент (молярная масса эквивалента)

$Э = \frac{M}{n}$ (n — число $\bar{e}$)

В конце XIX века – состав некоторых соединений не подчиняется общим правилам валентности (SiF_6^{2-}).
А.Вернер – понятие комплексных соединений – 1898 г.

При диссоциации в растворе:



Лиганды – доноры электронных пар.
Центральный атом – акцептор.

Образование комплексных соединений характерно для ***d-элементов.*** d-электроны не так хорошо экранируют заряд ядра, как s- и p-электроны. Это означает, что атомы и ионы переходных металлов обладают большей поляризующей способностью, чем атомы и ионы остальных элементов.

1. По знаку электрического заряда комплекса

Катионные

$[Co(CN)_2(NH_3)_4]Cl$

Тетраамминдициано -кобальт (III) хлорид

Анионные

$K_4[Fe(CN)_6]$

Калий гексацианоферрат (II)

Нейтральные

$[Ni(CO)_4]$

Татракарбонил никель (II)

II. По характеру лиганда ($\mathcal{L}$).

а). Ацидокомплексы ($\mathcal{L}$ лиганды кислотного остатка CO_3^{2-}; Cl^-)

б). Амидокомплексы ($\mathcal{L}$ - NH_3)

в). Аквакомплексы ($\mathcal{L}$ - H_2O)

г). Гидроксокомплексы ($\mathcal{L}$ - OH^-).

НАЗВАНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Сначала произносится:

1. Название аниона, а затем катиона в родительном падеже.

2. Название комплексного иона составляется следующим образом:

Сначала указывают числа (используя греческие числители: ди-, три-, тетра-, пента-, гекса- и т.д.) и название отрицательно заряженных лигандов с окончанием «О».

Cl^- - хлоро, SO_4^{2-} - сульфато, OH^- - гидроксо, NO_3^- - нитрато, Br^- - бромо, S^{2-} - тио, CO_3^{2-} - карбонато, CNO^- - циано, CNS^- - родано, PO_4^{3-} - фосфато, CrO_4^{2-} - хромато.

3. Затем указывают числа и названия нейтральных лигандов, причем вода H_2O называется аква, а аммиак NH_3 – амин.

4. Последним называется комплексообразователь, указывая степень окисления (в скобках, римскими цифрами, с окончанием а – у катиона, ат – у аниона).

1. $[Co^{+3}(NH_3^O)_4CO_3^{2-}]^+Cl^-$

Хлорид-карбонато-тетра-амин-кобальта (III)

2. $K^+[Co^{+3}(NH_3^O)_2(NO_2^-)_4]^-$

Тетра-нитро-ди-амин-кобальтат (III)

3. $[Pt^{+4}(NH_3^O)_2Cl_4^-]^O$

Тетра-хлоро-ди-амин-платина

(Степень окисления комплексообразователя не называется)

ОКСИДЫ

Оксиды — сложные вещества, состоящие из 2-х элементов, один из которых — кислород в степени окисления −2

Формула	Название	Формула	Название
CO	оксид углерода (II)	Fe_2O_3	оксид железа (III)
NO	оксид азота (II)	CrO_3	оксид хрома (VI)
N_2O_5	оксид азота (V)	Mn_2O_7	оксид марганца (VII)

Агрегатное состояние при н.у.: газы (NO, CO, CO_2 и др.), жидкости (H_2O) и твердые (Fe_2O_3, MgO, CaO и др.) вещества.

Получение оксидов

1) **Окисление кислородом**

а) простых веществ: $2Mg + O_2 = 2\mathbf{MgO}$

б) сложных веществ: $2H_2S + 3O_2 = 2\mathbf{H_2O} + 2\mathbf{SO_2}$

2) **Разложение** а) нагреванием солей: $2CuSO_4 \overset{t^o}{=} 2\mathbf{CuO} + 2\mathbf{SO_2} + O_2$

! кроме солей щелочных металлов: $2KNO_3 = 2KNO_2 + O_2$

$$2Pb(NO_3)_2 \overset{t^o}{=} 2\mathbf{PbO} + 4\mathbf{NO_2} + O_2$$

б) нагреванием оснований: $Ca(OH)_2 = \mathbf{CaO} + \mathbf{H_2O}$; $Cu(OH)_2 = \mathbf{CuO} + \mathbf{H_2O}$

! гидроксиды щелочных металлов не разлагаются, кроме $LiOH$: $2LiOH = Li_2O + H_2O$

в) нагреванием кислородсодержащих кислот

в случае термически неустойчивых кислот (H_2CO_3, H_2SO_3) — простое нагревание

$$H_2SO_3 = \mathbf{SO_2} + \mathbf{H_2O}$$

в случае термически устойчивых кислот — нагревание в присутствии P_2O_5

$$2HClO_4 \underset{P_2O_5}{\overset{t^o}{=\!=}} \mathbf{Cl_2O_7} + \mathbf{H_2O}\ ;\quad 2HNO_3 \underset{P_2O_5}{\overset{t^o}{=\!=}} \mathbf{N_2O_5} + \mathbf{H_2O}$$

3) **Разложение** высших оксидов и **окисление** низших:

$$4CrO_3 \overset{t^\circ}{=} 2\mathbf{Cr_2O_3} + 3O_2 \qquad 4FeO + O_2 \overset{t^\circ}{=} 2\mathbf{Fe_2O_3}$$

4) **Вытеснение** летучего оксида менее летучим при высокой температуре:

$$Na_2CO_3 + SiO_2 \overset{t^\circ}{=} Na_2SiO_3 + \mathbf{CO_2}\uparrow$$

5) **Взаимодействие кислот — окислителей** ($H_2SO_{4(конц.)}$, HNO_3) с металлами и некоторыми неметаллами:

$$Zn + 4HNO_{3(конц.)} = Zn(NO_3)_2 + 2\mathbf{NO_2}\uparrow + 2\mathbf{H_2O}$$

$$2H_2SO_4 + C \overset{t^\circ}{=} 2\mathbf{SO_2}\uparrow + \mathbf{CO_2}\uparrow + 2\mathbf{H_2O}$$

ОКСИДЫ

несолеобразующие (N_2O, NO, CO и др.)

солеобразующие

Основные — реагируют с избытком кислоты с образованием соли и воды. Основным оксидам соответствуют основания.

1) Некоторые — с водой (оксиды щелочных и щелочноземельных металлов):

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$$

2) Все — с кислотами

$$Fe_2O_3 + 6HCl = 2FeCl_3 + 3H_2O$$

3) С кислотными оксидами

$$CaO + CO_2 = CaCO_3$$

4) С амфотерными оксидами

$$Li_2O + Al_2O_3 = 2LiAlO_2$$

Амфотерные

ZnO, Al_2O_3, Cr_2O_3, MnO_2

Взаимодействуют как с кислотами, так и с основаниями.

$$ZnO + 2HCl = ZnCl_2 + H_2O$$

$$ZnO + 2NaOH + H_2O = Na_2[Zn(OH)_4]$$

Реагируют с основными и кислотными оксидами

$$ZnO + CaO \overset{t^\circ}{=} CaZnO_2$$

$$ZnO + SiO_2 \overset{t^\circ}{=} ZnSiO_3$$

Кислотные — реагируют с избытком щелочи с образованием соли и воды. Кислотным оксидам часто соответствуют кислоты.

1) Большинство — с водой

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

2) Со щелочами

$$2NaOH + SiO_2 = Na_2SiO_3 + H_2O$$

3) С основными оксидами

$$SiO_2 + CaO = CaSiO_{3\,(шлак)}$$

4) С амфотерными оксидами

$$Al_2O_3 + 3SO_3 = Al_2(SO_4)_3$$

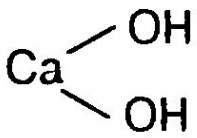
ОСНОВАНИЯ

С позиций теории электролитической диссоциации **основания** — соединения, образующие при растворении в воде из отрицательных ионов **только ионы гидроксида** OH^-

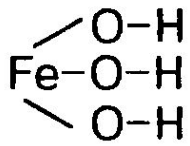
С позиции протонной теории Й. Бренстеда и Т. Лоури основания — акцепторы протонов ($NH_3 + H^+ = NH_4^+$)

С позиции электронной теории Г. Льюиса основания — доноры электронной пары (OH^-, HF и др.)

гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов — **щелочи**



гидроксид кальция



гидроксид железа (III)

Физические свойства: Твердые кристаллические вещества. В воде растворимы щелочи: LiOH, NaOH, KOH, CsOH, RbOH, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, другие — малорастворимы. Водные растворы щелочей мылки на ощупь, разъедают кожу, ткань — **едкие щелочи**

ПОЛУЧЕНИЕ

Щелочи можно получить по реакциям:

1 Металл + вода

$$2Na + 2H_2O = 2\mathbf{NaOH} + H_2\uparrow$$
$$Ba + 2H_2O = \mathbf{Ba(OH)_2} + H_2\uparrow$$

2. Оксид + вода

$$Li_2O + H_2O = 2\mathbf{LiOH}$$
$$CaO + H_2O = \mathbf{Ca(OH)_2}$$

3. Электролиз водных растворов солей **щелочных металлов**

$$2NaCl + 2H_2O \overset{\lightning}{=} 2\mathbf{NaOH} + Cl_2\uparrow + H_2\uparrow$$

Нерастворимые в воде основания:

Соль + щелочь

$$CuSO_4 + 2NaOH = \mathbf{Cu(OH)_2}\downarrow + Na_2SO_4 \qquad Cu^{2+} + 2OH^- = Cu(OH)_2\downarrow$$
$$MgCl_2 + 2KOH = \mathbf{Mg(OH)_2}\downarrow + 2KCl \qquad Mg^{2+} + 2OH^- = Mg(OH)_2\downarrow$$

Исключение

$$\underset{\text{насыщенный раствор}}{Na_2CO_3} + Ca(OH)_2 = 2\mathbf{NaOH} + CaCO_3\downarrow$$

Химические свойства	1. Основания реагируют с кислотами **(реакция нейтрализации)**	$Cu(OH)_2 + H_2SO_4 = CuSO_4 + 2H_2O$ $Cu(OH)_2 + 2H^+ = Cu^{2+} + 2H_2O$
	2. С кислотными оксидами	$KOH + CO_2 = KHCO_3$ $2KOH + CO_2 = K_2CO_3 + H_2O$ $2NaOH + SiO_2 \xrightarrow[\text{сплавление}]{} Na_2SiO_3 + H_2O$
	3. Растворы щелочей имеют pH > 7, изменяют окраску индикаторов. В щелочной среде окраска лакмуса — синяя, фенолфталеина — малиновая	
	4. Щелочи взаимодействуют с амфотерными оксидами	$2KOH + ZnO \xrightarrow[\text{сплавление}]{t^\circ} K_2ZnO_2 + H_2O\uparrow$
	5. Щелочи взаимодействуют с солями, если образуется малорастворимая соль или малорастворимое основание	$Ba(OH)_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2NaOH$ $2NaOH + CuCl_2 = Cu(OH)_2\downarrow + 2NaCl$
	6. При нагревании: гидроксиды **щелочных металлов** — не разлагаются (кроме LiOH) **щелочноземельных** — разлагаются при прокаливании	
	7. Нерастворимые в воде гидроксиды при нагревании разлагаются:	$Cu(OH)_2 = CuO + H_2O\uparrow$ $2Fe(OH)_3 = Fe_2O_3 + 3H_2O\uparrow$

Амфотерные гидроксиды ($Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2$, $Be(OH)_2$, $Cr(OH)_3$ и др.)

реагируют с

кислотами	щелочами
$Zn(OH)_2 + 2HCl = ZnCl_2 + 2H_2O$	$Al(OH)_3 + NaOH = Na[Al(OH)]_4$

КИСЛОТЫ

С позиции электролитической диссоциации **кислоты** — соединения, образующие при растворении в воде из положительных ионов только ионы водорода H^+ (ионы гидроксония H_3O^+). С позиции протонной теории Й. Бренстеда и Т. Лоури **кислоты** — доноры протонов (HCl, H_3PO_4 и др.). С позиции электронной теории Г. Льюиса **кислоты** — акцепторы электронной пары (H_3O^+, BF_3 и др.).

число ионов водорода H^+ определяет основность кислот

Бескислородные (HCl, HBr, H_2S)

анион — «**-ид**»

HCl — хлороводородная (соляная), Cl^- — хлорид

H_2S — сероводородная, S^{2-} — сульфид

Кислородсодержащие кислоты

$Э(OH)_mO_n$

Если n = 0, то кислота слабая (H_3BO_3, HClO, H_6TeO_6).

Если n = 1, то кислота слабая (H_2CO_3) или средней силы (H_3PO_4).

Если n ≥ 2, то кислота сильная (H_2SO_4, HNO_3).

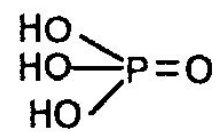
Кислородсодержащие (H_2SO_4, HNO_3) — гидроксиды неметаллов, диссоциирующие по кислотному типу

анион:
- «ат» — высокая степень окисления SO_4^{2-} — сульфат
- «ит» — низкая степень окисления SO_3^{2-} — сульфит

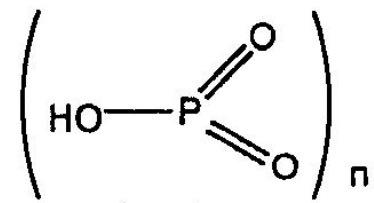
H_2SO_4 — серная

H_2SO_3 — сернистая

Если число оксогрупп OH разное при постоянной степени окисления элемента, то кислоту с максимальным числом OH-групп называют ортокислотой, а с минимальным — метакислотой



ортофосфорная



метафосфорная

Получение

① **кислородсодержащие** — взаимодействие соответствующих оксидов (ангидридов) с водой	$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$ $N_2O_5 + H_2O = 2HNO_3$
② некоторые **кислородсодержащие** — действие на неметаллы сильных окислителей	$3P + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3PO_4 + 5NO$ $3I_2 + 10HNO_3 = 6HIO_3 + 10NO + 2H_2O$
③ бескислородные — взаимодействие простых веществ	$H_2 + Cl_2 = 2HCl$ $H_2 + S = H_2S$
④ реакции обмена между солью и менее летучей кислотой	$NaCl + H_2SO_4 = HCl\uparrow + NaHSO_4$ $NaNO_3 + H_2SO_4 \overset{t^o}{=} HNO_3\uparrow + NaHSO_4$

Физические свойства

жидкости — H_2SO_4, $HClO_4$
твердые — H_3PO_4, H_2SiO_3
некоторые существуют только в растворах — H_2SO_3, H_2CO_3

Химические свойства

① Растворы кислот имеют pH<7, окрашивают метилоранж и лакмус в красный цвет	
② Все кислоты реагируют с основаниями (*реакция нейтрализации*)	$H_2SO_4 + Fe(OH)_2 = FeSO_4 + 2H_2O$
③ С основными оксидами (и амфотерными)	$Fe_2O_3 + 6HCl = 2FeCl_3 + 3H_2O$
④ Кислоты, анионы которых — неокислители, реагируют с металлами, стоящими в ряду стандартных потенциалов до водорода, с выделением водорода	$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2\uparrow$
⑤ С солями, если образуется малорастворимое, летучее или малодиссоциирующее вещество	$H_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4\downarrow + 2HCl$ $2HCl + Na_2CO_3 = 2NaCl + H_2O + CO_2\uparrow$
⑥ При нагревании кислородсодержащие кислоты разлагаются	$H_2SiO_3 = H_2O\uparrow + SiO_2$ $H_2SO_4 = H_2O\uparrow + SO_3\uparrow$

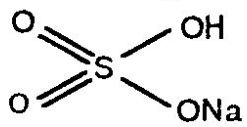
СОЛИ

С позиции теории электролитической диссоциации соли — **сильные электролиты**, существующие в водных растворах в виде положительно заряженных ионов металлов и отрицательно заряженных ионов кислотных остатков (иногда в растворах солей имеются также ионы H^+ и OH^-).

Соли можно рассматривать как продукт полного или частичного замещения атомов водорода (H) в молекуле кислоты на металл ($H_2SO_4 \rightarrow NaHSO_4 \rightarrow Na_2SO_4$) или замещения гидроксогрупп в основании на кислотный остаток ($Mg(OH)_2 \rightarrow MgOHCl \rightarrow MgCl_2$)

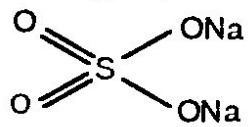
СОЛИ

кислые
$NaHSO_4$



$NaHSO_4 = Na^+ + HSO_4^- = Na^+ + H^+ + SO_4^{2-}$

средние
Na_2SO_4

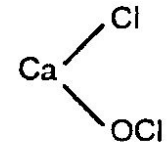


$Na_2SO_4 = 2Na^+ + SO_4^{2-}$

основные
MgOHCl
Cl–Mg–OH
$MgOHCl = MgOH^+ + Cl^- = Mg^{2+} + OH^- + Cl^-$

двойные
содержат катионы двух металлов и анион одной кислоты
$KAl(SO_4)_2$

смешанные
содержат катион одного металла и анионы двух кислот



кислые соли: **гидро** + анион
$NaHCO_3$ — *гидро*карбонат натрия
$Ca(H_2PO_4)_2$ — *дигидро*фосфат кальция

основные соли: **гидроксо** + анион
MgOHCl — *гидроксо*хлорид магния
$Al(OH)_2Cl$ — *дигидроксо*хлорид алюминия

Анионы
Одноатомные — элемент + **«ид»**
F^- — фтор*ид*
S^{2-} — сульф*ид*
кислородсодержащие
высш. ст. окисл. SO_4^{2-} — сульф*ат*
низкая SO_3^{2-} — сульф*ит*

Получение

1. С использованием металлов	металлы с неметаллами:	$2Mg + Cl_2 = MgCl_2$
	металлы с кислотами:	$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2\uparrow$
	металлы с солями:	$Fe + CuSO_4 = Cu + FeSO_4$
		вытесняет стоящий левее в электрохимическом ряду левее H, или — кислота — окислитель HNO_3, $H_2SO_{4конц}$
2. С использованием оксидов	основные оксиды с кислотами:	$CaO + 2HCl = CaCl_2 + H_2O$
	кислотные оксиды с основаниями:	$CO_2 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + H_2O$
	кислотные оксиды с основными:	$CaO + CO_2 = CaCO_3$
	амфотерные оксиды:	$Al_2O_3 + CaO = Ca(AlO_2)_2$
3. Реакцией нейтрализации		$H_2SO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + 2H_2O$
		$HCl + NaHCO_3 = NaCl + H_2O + CO_2\uparrow$
4. Из солей	соли с солями	$AgNO_3 + NaCl = AgCl\downarrow + NaNO_3$
	соли с основаниями	$CuSO_4 + 2NaOH = Cu(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$
	соли с кислотами	$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + CO_2\uparrow$
		ионные реакции, один из продуктов должен удаляться из зоны реакции

кислые соли получают такими же способами, что и средние, но при других мольных соотношениях регентов

$2NaOH + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2H_2O$	$NaOH + H_2SO_4 = NaHSO_4 + H_2O$
$2NaOH + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2O$	$NaOH + CO_2 = NaHCO_3$
2 : 1 — средняя	**1 : 1 — кислая**

Избыток кислоты, взаимодействуя со средней солью, переводит ее в кислую } $Ca_3(PO_4)_2 + H_3PO_4 = 3CaHPO_4$; $Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 = 3Ca(H_2PO_4)_2$

основные соли образуются при взаимодействии некоторых солей с щелочами: $ZnCl_2 + NaOH = ZnOHCl\downarrow + NaCl$. Основные соли обычно хуже растворимы в воде, чем средние

Физические свойства твердые кристаллические вещества. Многие соли имеют высокие температуры пл. и кип. По растворимости в воде делятся на хорошо (NaCl, KCl), мало ($PbCl_2$, $CaSO_4$) и практически нерастворимые ($BaSO_4$, $PbSO_4$, PbS, $CaCO_3$). Сильные электролиты.

Химические свойства 1. Разлагаются при прокаливании (см. получение оксидов). 2. Взаимодействуют с **металлами, другими солями, щелочами, кислотами** (см. выше).

ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Гидролиз солей — взаимодействие солей с водой, приводящее к присоединению протона H^+ молекулы воды к аниону кислотного остатка и (или) групп OH^- молекулы воды к катиону металла. Гидролизу подвергаются соли, образованные катионами, соответствующими слабым основаниям, и анионами, соответствующими слабым кислотам. Обычно гидролиз обратим и протекает на 15–20% (т.е. в гидролизе участвуют 15–20% соответствующих катионов или анионов).

Соль образована слабым основанием и сильной кислотой

$$CuCl_2 = Cu^{2+} + 2Cl^-$$
$$Cu^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Cu(OH)^+ + H^+$$

Образуется слабодиссоциирующий катион $Cu(OH)^+$. Среда в растворе кислая

$$CuCl_2 + H_2O \rightleftharpoons Cu(OH)Cl + HCl$$

Соль образована сильным основанием и слабой кислотой

$$Na_2CO_3 = 2Na^+ + CO_3^{2-}$$
$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$$

Образуется слабодиссоциирующий анион HCO_3^-. Среда в растворе щелочная

$$Na_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons NaHCO_3 + NaOH$$

Соль образована слабой кислотой и слабым основанием

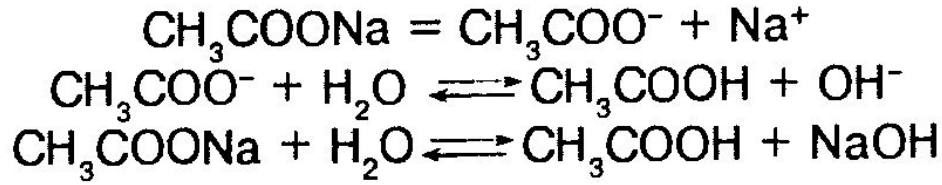
$$(NH_4)_2S = 2NH_4^+ + S^{2-}$$
$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O + H^+$$
$$S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^-$$

Образуется слабодиссоциированный анион HS^- и растворенный в воде аммиак. Среда близка к нейтральной.

$$Al_2S_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$$

Данная реакция гидролиза необратима, т.к. образуется осадок гидроксида алюминия $Al(OH)_3$ и выделяется сероводород H_2S

Гидролизу подвергаются соли как неорганических, так и органических кислот:

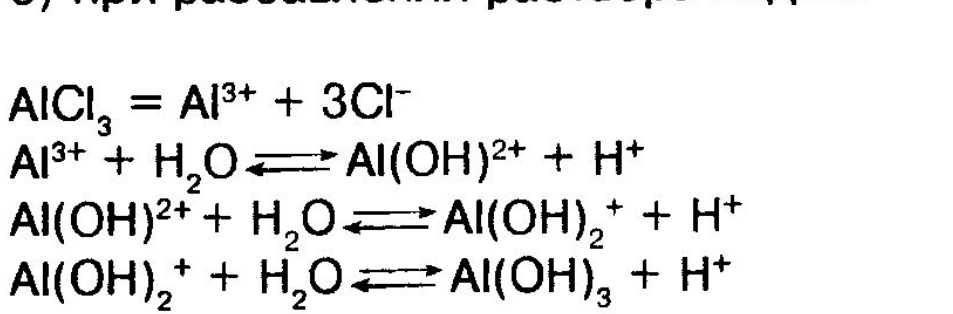


$$CH_3COONa = CH_3COO^- + Na^+$$
$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + OH^-$$
$$CH_3COONa + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + NaOH$$

Гидролиз усиливается

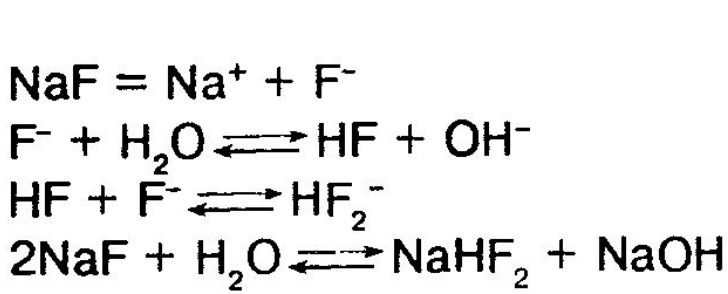
а) при нагревании раствора (т.к. гидролиз — обычно эндотермический процесс)

б) при разбавлении раствора водой:

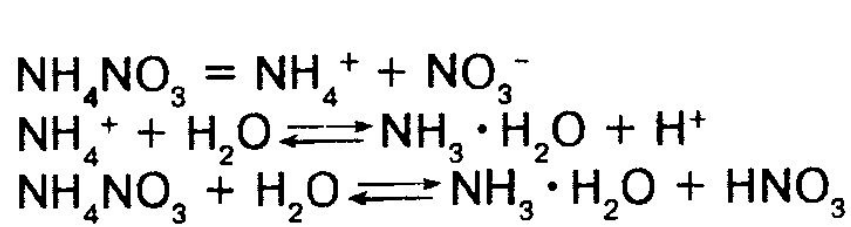


$$AlCl_3 = Al^{3+} + 3Cl^-$$
$$Al^{3+} + H_2O \rightleftarrows Al(OH)^{2+} + H^+$$
$$Al(OH)^{2+} + H_2O \rightleftarrows Al(OH)_2^+ + H^+$$
$$Al(OH)_2^+ + H_2O \rightleftarrows Al(OH)_3 + H^+$$

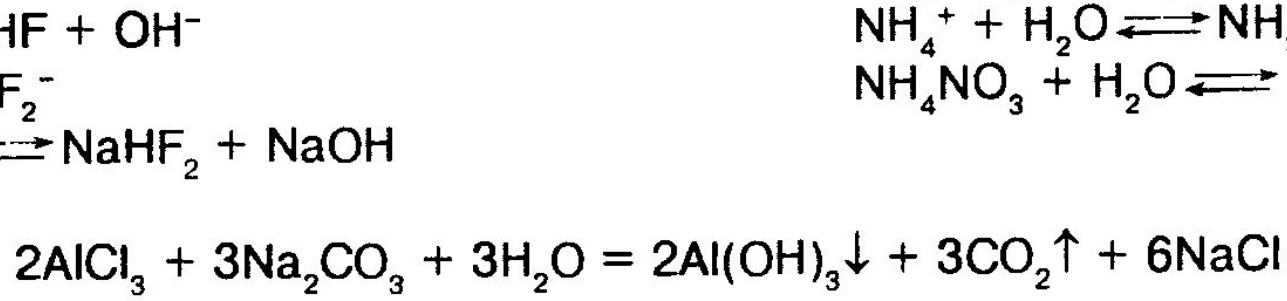
Специальные случаи гидролиза



$$NaF = Na^+ + F^-$$
$$F^- + H_2O \rightleftarrows HF + OH^-$$
$$HF + F^- \rightleftarrows HF_2^-$$
$$2NaF + H_2O \rightleftarrows NaHF_2 + NaOH$$



$$NH_4NO_3 = NH_4^+ + NO_3^-$$
$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O + H^+$$
$$NH_4NO_3 + H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O + HNO_3$$



$$2AlCl_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3CO_2\uparrow + 6NaCl$$

С И Л Ь Н Ы Е	
КИСЛОТЫ	**ОСНОВАНИЯ**
H_2SO_4 HCl $HClO_4$ $HMnO_4$ HNO_3 HBr $HClO_3$ HI	LiOH $Ca(OH)_2$ NaOH $Sr(OH)_2$ KOH $Ba(OH)_2$ RbOH CsOH
С Л А Б Ы Е	
H_2SO_3 HF H_2CO_3 HClO HNO_2 H_2S H_2SiO_3 $HClO_2$ H_3PO_4 HCOOH CH_3COOH C_2H_5COOH	Нерастворимые гидроксиды (все): $Cu(OH)_2$ $Mg(OH)_2$ $Al(OH)_3$ $Fe(OH)_2$ $Be(OH)_2$ $Fe(OH)_3$ NH_4OH

РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОТ, ОСНОВАНИЙ, СОЛЕЙ В ВОДЕ И ЦВЕТ ОСАДКА

				ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ ПО КАТИОНУ																			
				КАТИОНЫ ГИДРОКСИДОВ (ОСНОВАНИЙ)																			
				СИЛЬНЫХ						СЛАБЫХ							АМФОТЕРНЫХ						СЛАБО амфотерных	
		ИОНЫ		H^+	K^+	Na^+	Li^+	Ba^{2+}	Ca^{2+}	NH_4^+	Mg^{2+}	Fe^{2+}	Ni^{2+}	Mn^{2+}	Ag^+	Hg^{2+}	Al^{3+}	Cr^{3+}	Be^{2+}	Zn^{2+}	Pb^{2+}	Sn^{2+}	Fe^{3+}	Cu^{2+}
		OH^-	гидроксид		р	р	р	р	М	р↑	Бл	Бл	З	Бл	–	–	Бл	Сз	Бл	Бл	Бл	Бл	Бр	С
АНИОНЫ КИСЛОТ	СИЛЬНЫХ	NO_3^-	нитрат	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	Гл	р	р
		SO_4^{2-}	сульфат	р	р	р	р	Бл	М	р	р	р	р	р	М	$Н^г$	р	р	р	р	Бл	р	р	р
		I^-	иодид	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	Ж	К	р	М	р	р	Ж	Ок	–	–
		Br^-	бромид	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	Бж	М	р	р	р	р	Бж	Гл	р	р
		Cl^-	хлорид	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	Бл	р	р	р	р	р	Бл	р	р	р
	СЛАБЫХ	SO_3^{2-}	сульфит	р↑	р	р	р	Бл	Бл	р	М	Сз	З	Бл	Бл	–	Гл	Гл	Гл	Бл	Бл	–	–	$Н^г$
		PO_4^{3-}	ортофосфат	р	р	р	Бл	Бл	Бл	р	Бл	Бл	З	Бл	Ж	Бл	Бл	З	Бл	Бл	Бл	Бл	Бж	Гл
		CH_3COO^-	ацетат	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	М	р	Гл	р	$Н^г$	р	р	Гл	–	р
		CO_3^{2-}	карбонат	р↑	р	р	М	Бл	Бл	р	Бл	Бл	$Н^г$	Бл	Бж	$Н^г$	Гл	Гл	$Н^г$	$Н^г$	$Н^г$	Гл	Гл	$Н^г$
		S^{2-}	сульфид	р↑	р	р	р	р	р	р	М	Ч	Ч	Т	Ч	Ч	Гл	Гл	Гл	Бл	Ч	Бр	–	Ч
		SiO_3^{2-}	метасиликат	Бл	р	р	Бл	Бл	Бл	–	Бл	Ср	Гл	Т	–	–	Гл	Гл	Гл	Рз	Бл	Гл	Гл	$Н^г$

ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ ПО АНИОНУ

ОКРАСКА ИНДИКАТОРОВ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

индикатор	среда		
	кислотная	нейтральная	щелочная
лакмус	красный	фиолетовый	синий
фенолфталеин	бесцветный	бесцветный	малиновый
метилоранж	красный	оранжевый	желтый

р – растворимые; р↑ – летучие или распадаются с выделением газа; М – малорастворимые; $Н^г$ – осадок основной соли вследствие гидролиза; Гл – соль разлагается водой; черточка (–) – вещество не существует. Цвета осадков: Бл – белый, Бж – бледно-желтый, Бр – бурый, Гл – голубой, Ж – желтый, З – зеленый, К – красный, Ок – оранжево-красный, Рз – розовый, С – синий, Сз – серовато-зеленый, Ср – серый, Т – телесный, Ч – черный.

H_2SO_3	H_3PO_4	HF	HNO_2	CH_3COOH	H_2CO_3	H_2S	H_3BO_3	HCN	H_2SiO_3

→ сила кислот ослабевает, гидролиз солей по аниону усиливается →

Ni^{2+}	Mn^{2+}	NH_4^+	Co^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Fe^{2+}	Pb^{2+}	Al^{3+}	Cr^{3+}	Fe^{3+}

→ гидролиз солей по катиону усиливается →

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Примеры некоторых природных и бытовых дисперсных систем
Газ	Газ	Всегда гомогенная смесь (воздух, природный газ)
	Жидкость	Туман, попутный газ с капельками нефти, карбюраторная смесь в двигателях автомобилей (капельки бензина в воздухе), аэрозоли
	Твердое вещество	Пыли в воздухе, дымы, смог, самумы (пыльные и песчаные бури), аэрозоли
Жидкость	Газ	Шипучие напитки, пены
	Жидкость	Эмульсии. Жидкие среды организма (плазма крови, лимфа, пищеварительные соки), жидкое содержимое клеток (цитоплазма, кариоплазма)
	Твердое вещество	Золи, гели, пасты (кисели, студни, клеи). Речной и морской ил, взвешенные в воде; строительные растворы
Твердое вещество	Газ	Снежный наст с пузырьками воздуха в нем, почва, текстильные ткани, кирпич и керамика, поролон, пористый шоколад, порошки
	Жидкость	Влажная почва, медицинские и косметические средства (мази, тушь, помада и т. д.)
	Твердое вещество	Горные породы, цветные стекла, некоторые сплавы

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ НА КАТИОНЫ

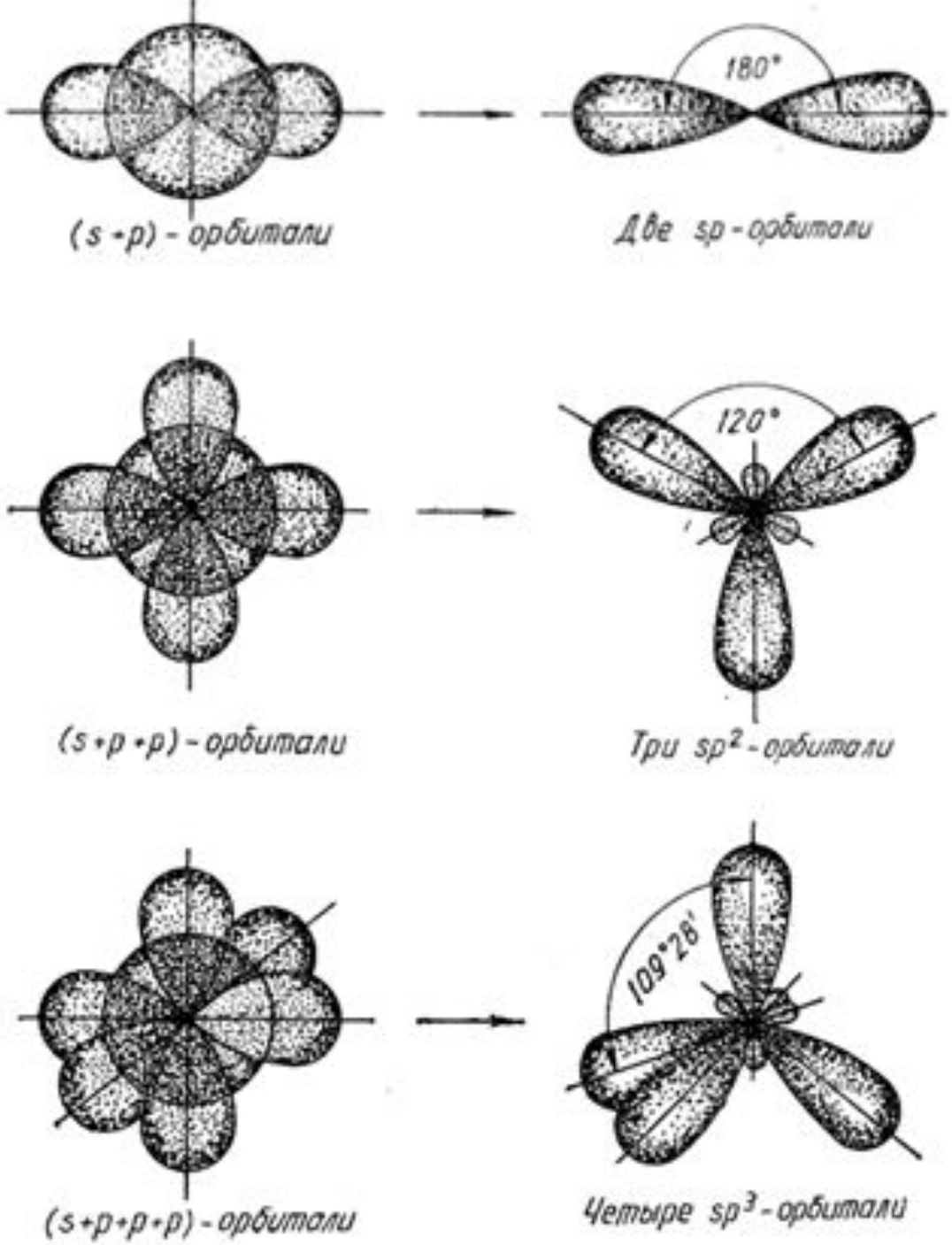
Катион	Воздействие или реактив	Наблюдаемая реакция
Li^+	Пламя	**Карминово-красное** окрашивание
Na^+	Пламя	**Желтое** окрашивание
K^+	Пламя	**Фиолетовое** окрашивание
Ca^{2+}	Пламя	**Кирпично-красное** окрашивание
Sr^{2+}	Пламя	**Карминово-красное** окрашивание
Ba^{2+}	Пламя SO_4^{2-}	**Желто-зеленое** окрашивание Выпадение **белого** осадка, не растворимого в кислотах: $Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4\downarrow$
Cu^{2+}	Вода	Гидратированные ионы Cu^{2+} имеют **голубую** окраску
Pb^{2+}	S^{2-}	Выпадение **черного** осадка: $Pb^{2+} + S^{2-} = PbS\downarrow$
Ag^+	Cl^-	Выпадение **белого** осадка; не растворимого в HNO_3, но растворимого в конц. $NH_3 \cdot H_2O$: $Ag^+ + Cl^- = AgCl\downarrow$

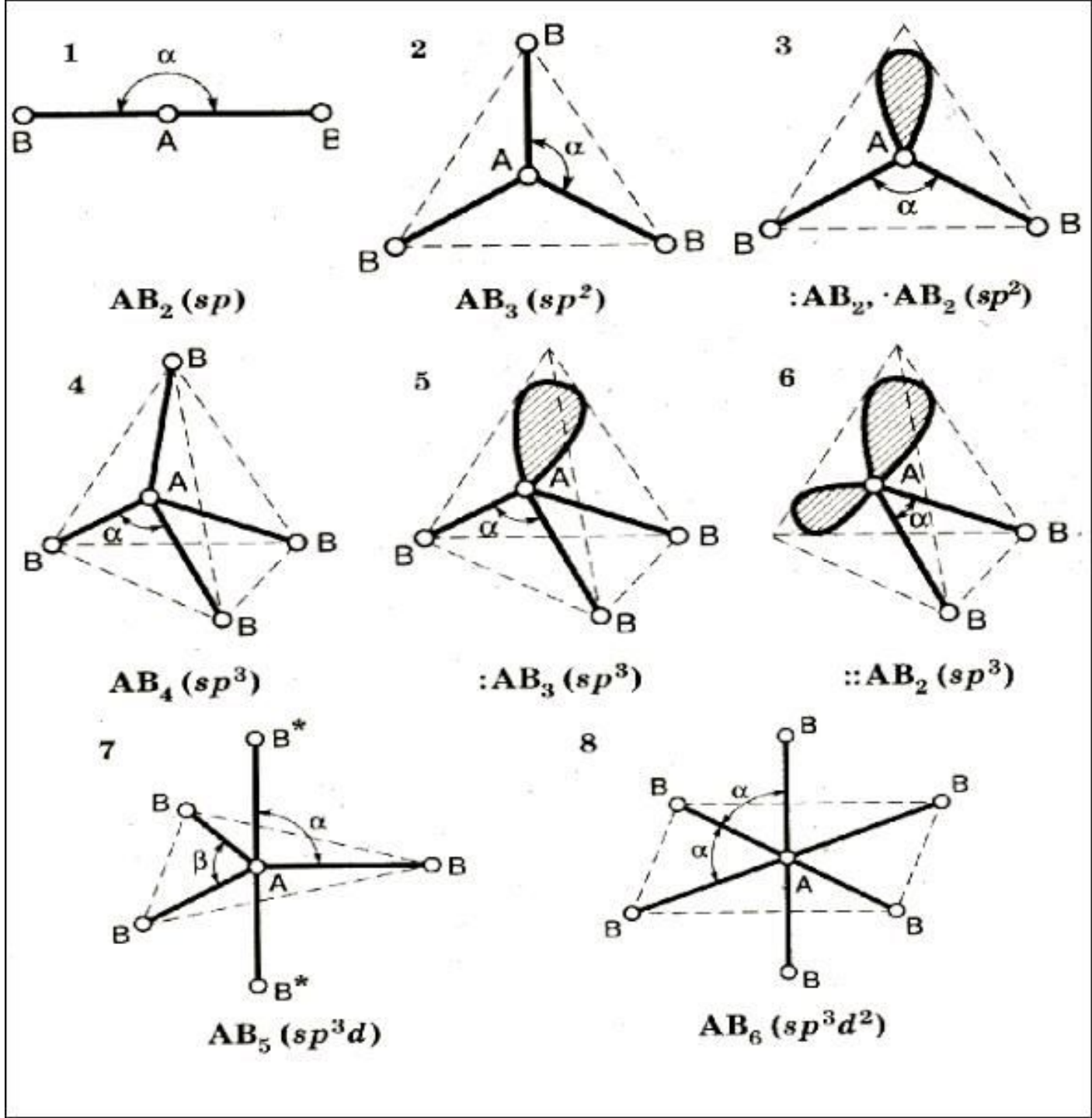
Fe^{2+}	гексациано-феррат (III) калия (красная кровяная соль) $K_3[Fe(CN)_6]$	Выпадение **синего** осадка: $K^+ + Fe^{2+} + [Fe(CN)_6]^{3-} = KFe[Fe(CN)_6]\downarrow$
Fe^{3+}	1) гексациано-феррат (II) калия (желтая кровяная соль) $K_4[Fe(CN)_6]$ 2) роданид-ион SCN^-	Выпадение **синего** осадка: $K^+ + Fe^{3+} + [Fe(CN)_6]^{4-} = KFe[Fe(CN)_6]\downarrow$ Появление **ярко-красного** окрашивания за счет образования комплексных ионов $Fe(NSC)^{2+}$, $Fe(NSC)_2^+$ и др.
Al^{3+}	щелочь (амфотерные свойства гидроксида)	Выпадение осадка гидроксида алюминия при приливании первых порций щелочи и его растворение при дальнейшем приливании
NH_4^+	щелочь, нагрев	Запах аммиака: $NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3\uparrow + H_2O$
H^+ (кислая среда)	Индикаторы: лакмус, метиловый оранжевый	**красное** окрашивание **красное** окрашивание

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ НА АНИОНЫ

Анион	Реактив	Наблюдаемая реакция
SO_4^{2-}	Ba^{2+}	Выпадение **белого** осадка, нерастворимого в кислотах: $SO_4^{2-} + Ba^{2+} = BaSO_4\downarrow$
NO_3^-	1) добавить конц. H_2SO_4 и Cu, нагреть 2) смесь H_2SO_4 + $FeSO_4$	Образование **голубого** раствора, содержащего ионы Cu^{2+}, выделение газа бурого цвета (NO_2) Возникновение окраски сульфата нитрозожелеза (II) $[Fe(H_2O)_5NO]^{2+}$. Окраска от фиолетовой до коричневой (реакция «бурого кольца»)
PO_4^{3-}	ионы Ag^+	Выпадение **светло-желтого** осадка в нейтральной среде: $3Ag^+ + PO_4^{3-} = Ag_3PO_4\downarrow$
CrO_4^{2-}	ионы Ba^{2+}	Выпадение **желтого** осадка, не растворимого в уксусной кислоте, но растворимого в HCl: $Ba^{2+} + CrO_4^{2-} = BaCrO_4\downarrow$
S^{2-}	ионы Pb^{2+}	Выпадение **черного** осадка: $Pb^{2+} + S^{2-} = PbS\downarrow$
CO_3^{2-}	ионы Ca^{2+}	выпадение **белого** осадка, растворимого в кислотах: $Ca^{2+} + CO_3^{2-} = CaCO_3\downarrow$

CO_2	известковая вода $Ca(OH)_2$	$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O$, $CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca(HCO_3)_2$ Выпадение **белого** осадка и его растворение при пропускании CO_2
SO_3^{2-}	ионы H^+	Появление характерного запаха SO_2: $2H^+ + SO_3^{2-} = H_2O + SO_2\uparrow$
F^-	ионы Ca^{2+}	Выпадение **белого** осадка: $Ca^{2+} + 2F^- = CaF_2\downarrow$
Cl^-	ионы Ag^+	Выпадение **белого** осадка, не растворимого в HNO_3, но растворимого в конц. $NH_3 \cdot H_2O$: $Ag^+ + Cl^- = AgCl\downarrow$ $AgCl + 2(NH_3 \cdot H_2O) \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^- + 2H_2O$
Br^-	ионы Ag^+	Выпадение **светло-желтого** осадка, не растворимого в HNO_3: $Ag^+ + Br^- = AgBr\downarrow$ осадок темнеет на свету
I^-	ионы Ag^+	Выпадение **желтого** осадка, не растворимого в HNO_3 и NH_3 конц.: $Ag^+ + I^- = AgI\downarrow$ осадок темнеет на свету
OH^- (щелочная среда)	индикаторы: лакмус фенолфталеин	 **синее** окрашивание **малиновое** окрашивание


180°
(s+p) - орбитали
Две sp - орбитали
120°
(s+p+p) - орбитали
Три sp² - орбитали
109°28'
(s+p+p+p) - орбитали
Четыре sp³ - орбитали


1
α
B
A
B
AB₂ (sp)
2
B
A
α
B
B
AB₃ (sp²)
3
A
α
B
B
:AB₂, ·AB₂ (sp²)
4
B
A
α
B
B
B
AB₄ (sp³)
5
A
α
B
B
B
:AB₃ (sp³)
6
A
α
B
B
::AB₂ (sp³)
7
B*
B
α
β
A
B
B
B*
AB₅ (sp³d)
8
B
B
α
B
α
A
B
B
B
AB₆ (sp³d²)

ПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АЛКАНЫ, ПАРАФИНЫ)

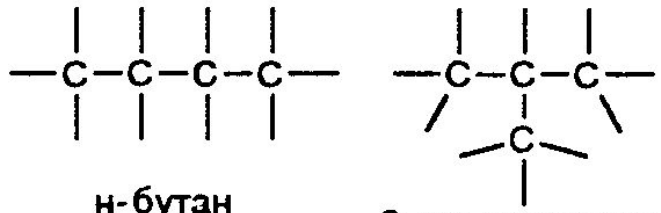
C_nH_{2n+2}

соединения, состоящие из C и H, в которых все связи атомов C, не затраченные на образование одинарных связей C—C, **насыщены** атомами H

CH_4 — метан	C_5H_{12} — пентан
C_2H_6 — этан	C_6H_{14} — гексан
C_3H_8 — пропан	C_7H_{16} — гептан
C_4H_{10} —бутан	C_8H_{18} — октан

Возможна **изомерия** углеродного скелета:

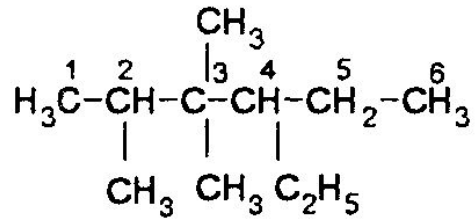
Изомеры — соединения, одинаковые по составу и молекулярной массе, но различающиеся по строению или расположению атомов в пространстве (по свойствам).



н-бутан

2-метилпропан (изобутан)

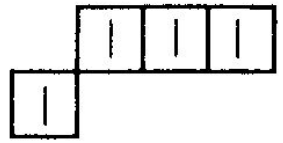
Номенклатура: сначала выбирают самую длинную цепь. Название: $N^{\circ}_{(min)}$заместителя–заместитель–цепь. Например, 2,3,3,-триметил-4-этилгексан



C^1,C^6 — первичные, C^5 — вторичный, C^2,C^4 — третичные, C^3 — четвертичный атомы углерода

Физические свойства: CH_4 — бесцветный газ, $t_{кип}$ = −162°C. C_2–C_4 — газы; C_5–C_{15} — жидкости (при обычных условиях), далее — тв. вещества. $t_{кип}$ предельных углеводородов с неразветвленной цепью выше, чем $t_{кип}$ у соответствующих углеводородов с разветвленной цепью.

Строение:



возбужд. сост. атома C

sp^3-гибридизация → 4 эквивалентн. σ-связи C—H, направленные к вершинам тетраэдра, ∠ 109°28'

возможно свободное вращение вокруг связи C—C

Химические свойства: связи C–C и C–H прочные, характеризуются низкой поляризуемостью, поэтому **свободнорадикальный механизм** реакций: $CH_3{:}H \rightarrow CH_3\cdot + H\cdot$

C—H-связь | **окисление** | **C—C-связь**

Реакции свободнорадикального замещения (свет, нагрев):

повышение скорости из-за поляризации

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3Cl + HCl$$

хлористый метил

$$CH_3Cl + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl_2 + HCl$$

хлористый метилен
хлороформ $CHCl_3$
четыреххлористый углерод CCl_4

Механизм: $Cl_2 \xrightarrow{h\nu} Cl\cdot + Cl\cdot$

$CH_4 + Cl\cdot \rightarrow CH_3\cdot + HCl$

$CH_3\cdot + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + Cl\cdot$ и т.д. до обрыва:

$Cl\cdot + CH_3\cdot \rightarrow CH_3Cl$ или $Cl\cdot + Cl\cdot \rightarrow Cl_2$

для гомологов: $CH_3CHBrCH_3$ 90%; $CH_3CH_2CH_2Br$ 10%

третичный > вторичный > первичный

Нитрование (реакция М.Н. Коновалова):

$C_6H_{14} + HNO_3 \rightarrow C_6H_{13}NO_2 + H_2O$ (т-ра выше 400°C)

Дегидрирование:

$C_4H_{10} \rightarrow C_4H_8 + H_2$ (Ni-катализатор, 360°C)

Получение (природный газ, нефть):

Без изменения числа атомов C:

1. $CH_2{=}CH_2 + H_2 \rightarrow CH_3{-}CH_3$ 2. $CH_3I + 2H \rightarrow CH_4 + HI$
$CH_3I + HI \rightarrow CH_4 + I_2$

или с увеличением числа атомов C:

3. Реакция Вюрца $C_2H_5[I + 2Na + I]C_2H_5 \rightarrow C_4H_{10} + 2NaI$

С уменьшением числа атомов C:

4. $CH_3{-}C(=O)ONa + NaOH \rightarrow CH_4 + Na_2CO_3$

5. Синтез из CO и H_2: $CO + H_2 \rightarrow$ смесь углеводор. $+ H_2O$

6. Электролиз растворов солей карбоновых кислот (Кольбэ)
$2CH_3COO^- - 2e \rightarrow 2CO_2 + CH_3{-}CH_3$

1. **Горение** $CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$
смеси с воздухом взрывоопасны

2. **Каталитическое окисление** (промышленность)

$CH_4 \rightarrow CH_3OH$, $CH_4 \rightarrow HCOH$

Гомологи — с разрывом C–C связи:

$CH_3CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow[\text{соед. Mn}]{[O]} 2CH_3COOH + H_2O$

получение уксусной кислоты

Крекинг

От англ. to crack — расщеплять — нагревание нефти и нефтепродуктов без доступа воздуха, приводящее к разрыву связей C–C и образованию продуктов с меньшей молекулярной массой.

$CH_4 \xrightarrow{1500°C} C + 2H_2$

$CH_4 \xrightarrow{1600°C} HC{\equiv}CH + H_2$

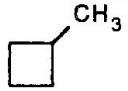
$C_4H_{10} \xrightarrow{t°} C_2H_6 + C_2H_4$

смесь продуктов — разветвленные, непредельные.

Циклопарафины: углеводороды, в которых атомы C образуют цепь (цикл), связи насыщены атомами H

C_nH_{2n}

Названия: Цикло + алкан



метилциклобутан

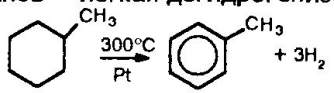
транс-1,2-диметилциклопропан

Изомерия: углеводородного скелета + пространственная

Химические свойства: подобны парафинам. Характерно свободнорадикальное замещение.

Следует отметить:

1. Для циклогексанов — легкая дегидрогенизация

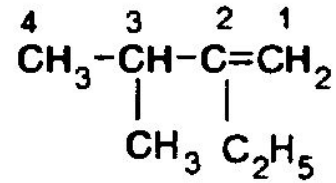


2. Легкое разрушение 3–4-членных циклов: △ $+ Br_2 \rightarrow Br{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2Br$

НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АЛКЕНЫ, ОЛЕФИНЫ)

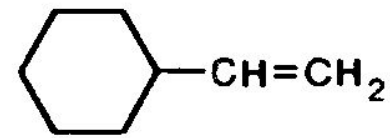
C_nH_{2n}
углеводороды, содержащие двойные (C=C) связи

Номенклатура: *систематическая* (ИЮПАК) от названия соответствующих насыщенных углеводородов **ан** → **ен** ($N°_{(min)}$)



3-метил-2-этилбутен-1

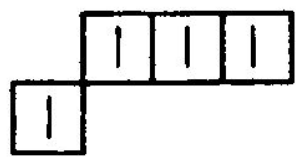
Иногда в названиях группу CH_2=CH– называют **винил**



винилциклогексан

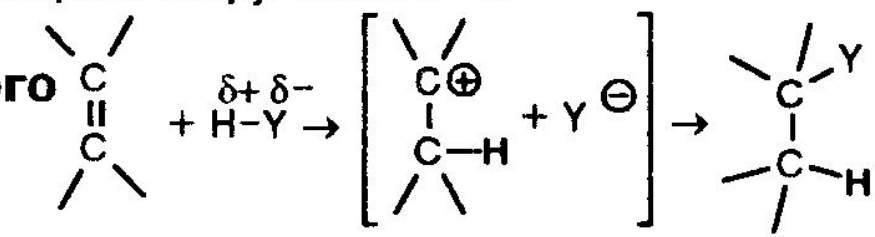
Изомерия: углеродного скелета, положения C=C связи, пространственная изомерия (цис-транс)

Строение:



→ sp^2-гибридизация, ∠ 120°. 2p-электрона соседних атомов C образуют π-связь вне линии σ связи C—C. Поэтому нет вращения вокруг связи C=C.

легкость **электрофильного присоединения**



π-связь более реакционноспособна, чем σ-связь

Горение:
$C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$
слабо коптящее пламя

Реакции присоединения по связи C=C

1. $CH_2{=}CH_2 + Br_2 \rightarrow BrCH_2CH_2Br$ 1,2-дибромэтан
протекает **легко** — обесцвечивается бромная вода

2. $CH_2{=}CH{-}CH_3 + HBr \rightarrow CH_2(H){-}CH(Br){-}CH_3$

Правило Марковникова: атом H из HHal присоединяется к атому C с наибольшим числом атомов H

Причины:

① сдвиг электронов в несимметричной молекуле к C=C-связи, т.к. электроотрицательность $C_{sp} > C_{sp^2} > C_{sp^3}$

$CH_3{\rightarrow}\overset{\delta+}{C}H{=}\overset{\delta-}{C}H_2$ место атаки H–Br

② большая устойчивость промежуточного карбокатиона

$CH_3{-}CH{=}CH_2 \rightarrow [CH_3{\rightarrow}\overset{\oplus}{C}H{\leftarrow}CH_3]$, $[CH_3{-}CH_2{\rightarrow}\overset{\oplus}{C}H_2]$

первичный < вторичный < третичный

3. Полимеризация (соединение молекул друг с другом):
$nCH_2{=}CH_2 \rightarrow (-CH_2{-}CH_2-)_n$ — полиэтилен
n — степень полимеризации

4. Гидратация $CH_2{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow{0°C,\ H_2SO_4} CH_3{-}CH_2{-}OH$

5. Окисление протекает легко:
$3CH_2{=}CH_2 + 2MnO_4^- + 4H_2O \rightarrow 3CH_2(OH){-}CH_2(OH) + 2OH^- + 2MnO_2\downarrow$

обесцвечивание р-ра — **качественная реакция на двойную связь**

6. Гидрирование (гидрогенизация) $CH_2{=}CH_2 + H_2 \xrightarrow[Ni\ или\ Pt]{t} CH_3{-}CH_3$

Получение:

① при крекинге нефтепродуктов:

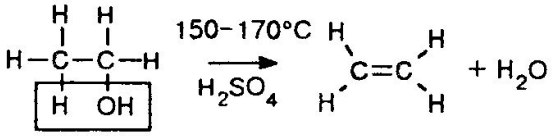
$C_{18}H_{38} \rightarrow C_{15}H_{32} + CH_3CH{=}CH_2$
$C_{18}H_{38} \rightarrow C_{16}H_{34} + CH_2{=}CH_2$

② этилен содержится в газе, выделяющемся при коксовании каменного угля

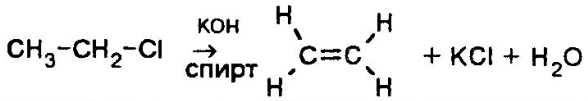
③ дегидрогенирование предельных углеводородов:

$C_2H_6 \xrightarrow{t,\ Ni} C_2H_4 + H_2$

④ из спиртов — дегидратация:



⑤ из моногалогенных производных:



Отщепление H происходит прежде всего от наименее гидрогенизированного атома C (**правило Зайцева**). М.б. использовано для перемещения C=C связи по цепи.

⑥ из дигалогенпроизводных:

$CH_2(Br){-}CH_2(Br) \xrightarrow{Zn\ пыль} CH_2{=}CH_2 + ZnBr_2$

Реакции соседней с C=C связью группы

Активация C=C связью соседнего радикала. Энергия связи C–H в пределах ≈380–420 кДж/моль, а у соседней с C=C ≈320 кДж/моль

Возможно:

① $CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{Cl_2,\ 500°C} ClCH_2CH{=}CH_2 + HCl$

② $CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{O_2,\ кат.} CH_2{=}CH{-}C(=O)H + H_2O$

ДИЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ C_nH_{2n-2}

непредельные углеводороды, содержащие 2 двойные связи C=C

Изомерия: углеродного скелета, пространственная (цис-, транс-), положения C=C

Номенклатура: такая же, как у алкенов, но **ен → диен**

$CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$ 2-метилбутадиен-1,3 (изопрен)

C_5H_8

$CH_2=C=CH-CH_2-CH_3$	пентадиен-1,2
$CH_3-CH=C=CH-CH_3$	пентадиен-2,3
$CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$	пентадиен-1,4
$CH_2=CH-CH=CH-CH_3$	пентадиен-1,3

Наибольшее практическое значение имеют 1,3-диены с **сопряженными** C=C связями (группами C=C–C=C)

Химические свойства: из-за взаимного влияния C=C связей вся ненасыщенная система в реакциях присоединения реагирует как одно целое

$CH_2=CH-CH=CH_2 + Br_2$ → $CH_2(Br)-CH=CH-CH_2(Br)$ — продукт 1,4-присоединения — основной продукт

$CH_2=CH-CH=CH_2 + Br_2$ → $CH_2=CH-CH(Br)-CH_2(Br)$ — продукт 1,2-присоединения — побочный продукт

$CH_2=CH-CH=CH_2 + Br_2$

$[CH_2=CH-CH^{\oplus}-CH_2Br]^+ Br^-$

$[CH_2^{\oplus}-CH=CH-CH_2Br]^+ Br^-$ →

$BrCH_2-CH=CH-CH_2Br$

аналогично — реакция полимеризации:

$nCH_2=CH-CH=CH_2 \rightarrow (-CH_2-CH=CH-CH_2-)_n$

ПОЛИМЕРЫ: Высокомолекулярные соединения, молекулы которых состоят из большого числа повторяющихся группировок (мономерных звеньев)

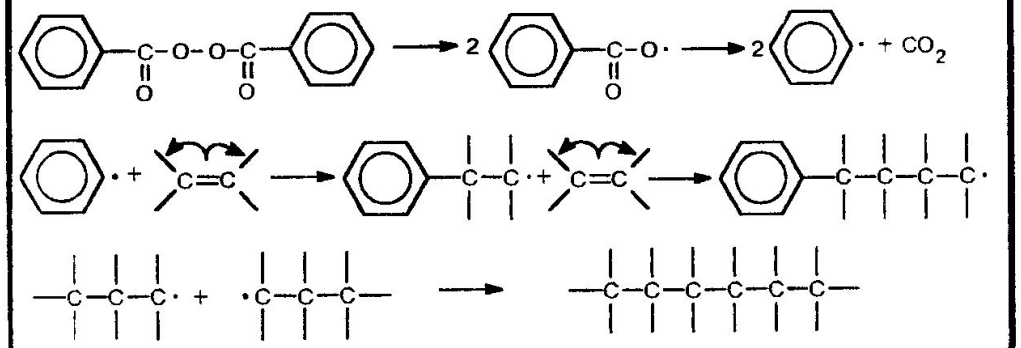
$$(-CH_2-CH=CH-CH_2-)_n + CH_2=CH-CH=CH_2 \rightarrow (-CH_2-CH=CH-CH_2-)_{n+1}$$

элементарное звено — мономер — полимер — дивиниловый каучук 1930–1931, С.В. Лебедев — степень полимеризации

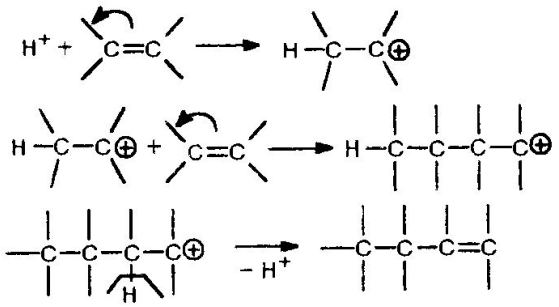
Полимеризация: Процесс синтеза полимера путем последовательного присоединения молекул низкомолекулярного вещества (мономера) к активному центру, находящемуся на конце растущей цепи.

Механизм: радикальный, катионный и анионный

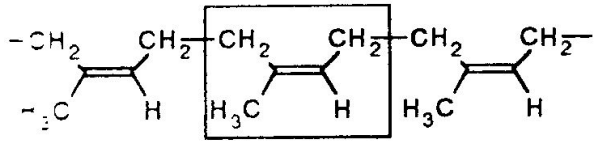
радикальная



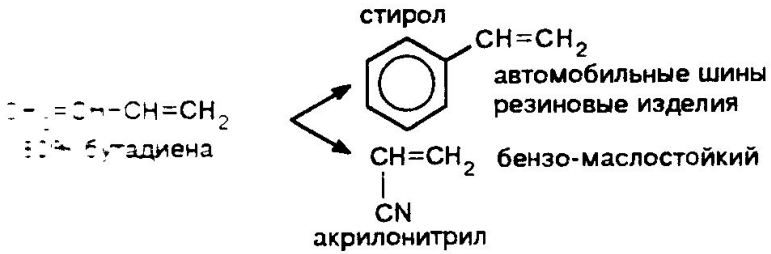
катионная



природный каучук — изопреновые



промышленные каучуки (сополимеры)



резины — образуются при сшивании макромолекул за счет оставшихся C=C связей S–S мостиками («вулканизация»)

стереорегулярный — звенья только цис-строения, что обусловливает хорошие механические свойства.
Для искусственного получения — специальные катализаторы (К.Циглер, Д. Натта)

$$2C_2H_5OH \xrightarrow[\text{кат. } Al_2O_3]{t} CH_2=CH-CH=CH_2 + 2H_2O + H_2$$

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow[\text{кат } Cu/Cr]{t} CH_2=CH-CH=CH_2 + 2H_2$$

$$(CH_3)_2CH-CH_2-CH_3 \xrightarrow[\text{кат } Cu/Cr]{t} CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2 + 2H_2$$

АЦЕТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АЛКИНЫ) C_nH_{2n-2}

непредельные углеводороды, содержащие тройную связь C≡C

Номенклатура: аналогична олефинам

Систематическая (ИЮПАК) замена ЕН → ИН

$$\overset{4}{CH_3}-\overset{3}{CH}(CH_3)-\overset{2}{C}\equiv\overset{1}{CH}$$ 3-метилбутин-1

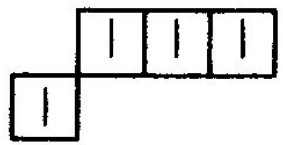
Иногда используют рациональную на основе ацетилена

$CH_3-C\equiv CH$ метилацетилен

$CH_2=CH-C\equiv CH$ винилацетилен

Изомерия: углеводородного скелета + положение связи C≡C, пространственной нет.

Строение:



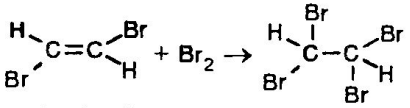
Для атома C в алкинах характерна sp-гибридизация, ∠ 180°. Группа –C≡C– имеет линейное строение.

Длина связи C≡C 1,20 Å, что короче, чем связь C–C (1,54Å) или C=C (1,33 Å). π-Связи образуют компактное облако, поэтому в некоторых реакциях присоединения C≡C связь мало реакционноспособна.

Горение: ацетилен C_2H_2 горит коптящим пламенем (много углерода). При вдувании O_2 — ослепительно белое пламя (до 2500°C). Смесь C_2H_2 и O_2 взрывоопасна.

Реакция присоединения по C≡C связи

протекает ступенчато

① $H-C\equiv C-H + Br_2 \xrightarrow[AlCl_3]{\text{обесцвечивание Br-воды}}$ 

② $H-C\equiv C-H + HCl \rightarrow H_2C=CHCl + HCl \rightarrow H_3C-CHCl_2$

хлористый винил; ПВХ — пластмасса; по правилу Марковникова

③ $H-C\equiv C-H + H_2O \xrightarrow[Hg^{2+}]{H^+} [H_2C=CHOH] \rightarrow CH_3-C(=O)H$

виниловый спирт; уксусный альдегид

Реакцию Кучерова используют в промышленности

Присоединение H_2O, HCl и др. происходит по правилу Марковникова:

$$CH_3-C\equiv CH + H_2O \xrightarrow[Hg^{2+}]{H^+} \left[CH_3-C(OH)=CH_2\right] \rightarrow CH_3-C(=O)-CH_3$$

енол; ацетон

④ $H-C\equiv C-H + H_2 \xrightarrow[Ni,Pt]{} H_2C=CH_2 + H_2 \rightarrow H_3C-CH_3$

⑤ полимеризация

а) тримеризация $\xrightarrow[\text{акт. уголь}]{100°C}$

бензол

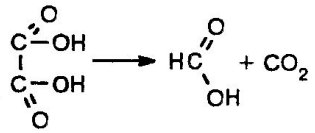
б) димеризация $\rightarrow CH_2=CH-C\equiv CH$

присоединение HCl по тройной связи (пр. Марковникова)

$$H_2C=C(Cl)-CH=CH_2 \rightarrow \left(-CH_2-C(Cl)=CH-CH_2-\right)_n$$

хлоропрен 2-хлорбутадиен-1,3; хлоропреновый каучук

⑥ **окисление**

$H-C\equiv C-H + [O] \xrightarrow[\text{р-р}]{KMnO_4}$ 

обесцвечивание р-ра перманганата (качеств. реакция); щавелевая к-та; муравьиная к-та

Реакция C–H связи, соседней с группой C≡C

Сильное влияние C≡C связи на свойства связанного с ней атома H. Т.к. углерод сильно ненасыщен, электроотрицательность $C_{sp} > C_{sp^2} > C_{sp^3}$, наблюдается сдвиг электронов C≡C–H. Поляризация связи C–H приводит к появлению **кислотных** свойств.

При пропускании HC≡CH через аммиачный раствор солей Cu^+ и Ag^+ образуется осадок:

$HC\equiv CH + 2[M(NH_3)_2]^+ \rightarrow M_2C_2\downarrow + 2NH_4^+$

$M = Cu^+, Ag^+$ и др.

Ацетилениды M_2C_2 после высушивания **взрываются**

Получение:

① $CaCO_3 + 4\,C \xrightarrow{2500°C} CaC_2 + 3CO\uparrow$

карбид кальция

$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + HC\equiv CH\uparrow$

② $2CH_4 \xrightarrow{1600°C} HC\equiv CH + 3H_2$

③ из дигалогенпроизводных:

$ClH_2C-CH_2Cl \xrightarrow[Ca(OH)_2]{-HCl} CH_2=CHCl \xrightarrow[NaOH]{-HCl,}$

хлористый винил

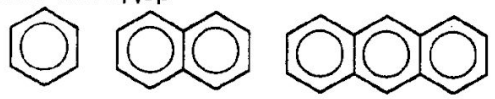
$HC\equiv CH$

или

$ClH_2C-CH_2Cl + 2KOH \xrightarrow{\text{спиртовой р-р}} HC\equiv CH + 2KCl + 2H_2O$

АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АРЕНЫ)

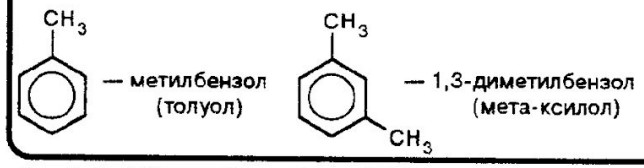
органические соединения, в состав которых входит одно или несколько бензольных ядер



бензол нафталин антрацен

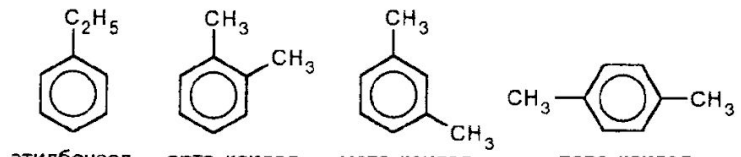
бензольные кольца сконденсированы

Номенклатура: название заместителя + **бензол**



— метилбензол (толуол) — 1,3-диметилбензол (мета-ксилол)

Изомерия: заместителей и их положения



этилбензол орто-ксилол мета-ксилол пара-ксилол

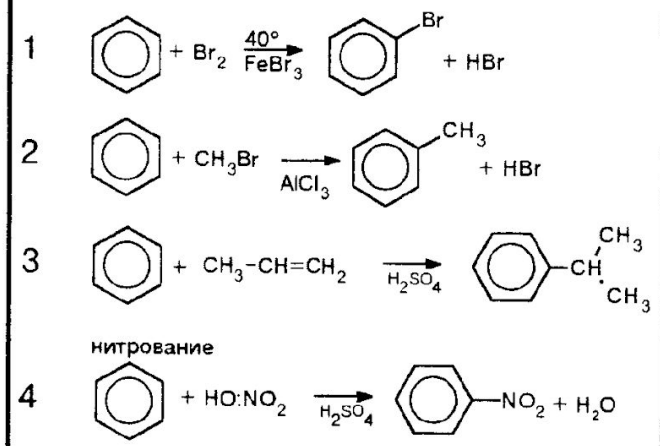
Строение: sp^2-гибридизация, каждый атом C образует 3 σ-связи, ∠ 120°, плоская молекула. 6 π-электронов образуют единую π-электронную систему. Длина связи C–C 1.39Å

В результате при образовании молекулы C_6H_6 выделяется теплоты на 150 кДж/моль больше, чем ее выделилось бы при наличии в C_6H_6 трех C=C связей. Ароматическая система характеризуется высокой устойчивостью.

Горение: бензол и его аналоги (толуол и др.) горят сильно коптящим пламенем

Реакции замещения

происходят в присутствии катализаторов ($AlCl_3$, $FeBr_3$), которые вызывают поляризацию молекул:



1 + Br_2 (40°, $FeBr_3$) → Br + HBr

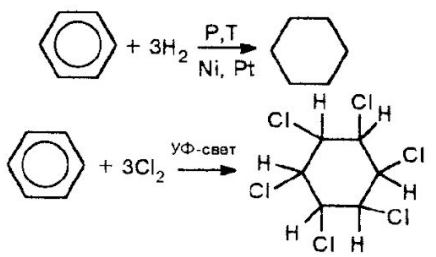
2 + CH_3Br ($AlCl_3$) → CH_3 + HBr

3 + CH_3–CH=CH_2 (H_2SO_4) → CH_3, CH, CH_3

нитрование

4 + HO:NO_2 (H_2SO_4) → NO_2 + H_2O

Реакции присоединения



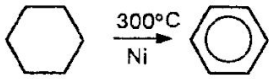
+ $3H_2$ (P,T, Ni, Pt)

+ $3Cl_2$ (УФ-свет)

Протекают в жестких условиях, т.к. происходит разрушение устойчивой ароматической системы

Получение:

1. Содержатся в некоторых нефтях
2. Дегидрирование

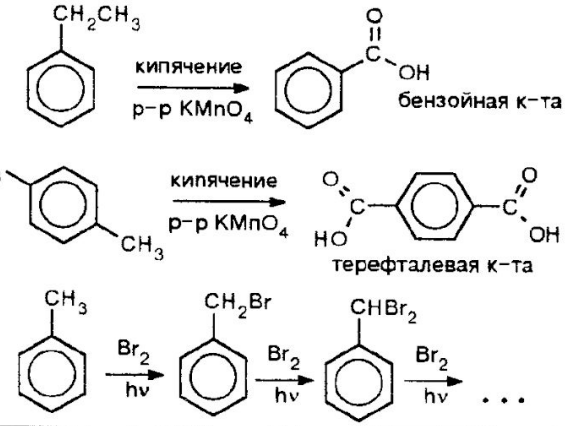


300°C, Ni

3. Тримеризация ацетилена

3HC≡CH (100°C, акт. уголь)

Реакции заместителей, связанных с кольцом

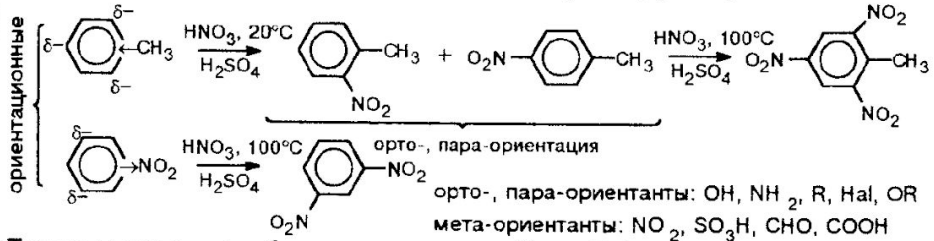


CH_2CH_3 → (кипячение, р-р $KMnO_4$) → бензойная к-та

CH_3, CH_3 → (кипячение, р-р $KMnO_4$) → терефталевая к-та

CH_3 → (Br_2, hν) → CH_2Br → (Br_2, hν) → $CHBr_2$ → (Br_2, hν) → ...

Влияние имеющихся в молекуле группировок



ориентационные

CH_3 → (HNO_3, 20°C, H_2SO_4) → CH_3, NO_2 + O_2N–CH_3 → (HNO_3, 100°C, H_2SO_4) → O_2N, CH_3, NO_2

NO_2 → (HNO_3, 100°C, H_2SO_4) → NO_2, O_2N

орто-, пара-ориентация

орто-, пара-ориентанты: OH, NH_2, R, Hal, OR

мета-ориентанты: NO_2, SO_3H, CHO, COOH

энергетические

Толуол легче, чем бензол, замещает H на Hal в кольце в присутствии катализатора. CH_3-группа легче, чем CH_4, бромируется на свету и может быть окислена кипячением толуола с $KMnO_4$

СПИРТЫ

органические соединения, содержащие одну или несколько функциональных гидроксогрупп OH

Для предельных одноатомных спиртов общая формула $C_nH_{2n+1}OH$

Физические свойства: спирты с числом атомов C < 15 — жидкости, далее — твердые вещества. В спиртах наблюдается значительная ассоциация молекул за счет образования водородных связей

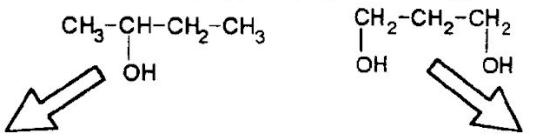
Горение — светлым пламенем

Химические свойства определяются наличием OH-группы

Номенклатура

систематическая (номенклатура ИЮПАК) название углеводорода + ол (с указанием № атома C), диол, триол и т.д.

Некоторые спирты имеют исторические названия: C_2H_5OH — винный, $C_3H_5(OH)_3$ — глицерин



бутанол-2 (вторичный нормальный бутиловый спирт)

пропандиол-1,3

Реакции с участием водородного атома группы OH

Т.к. O–H связь поляризована — некоторая кислотность

① $2ROH + 2Na = 2RONa + H_2\uparrow$ алкоголяты — тв. кристаллич. вещества

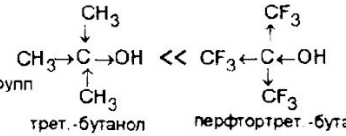
гидролиз

$C_2H_5ONa + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5OH + NaOH$

т.к. H_2O — более сильная кислота, чем спирт

алкоголяты нельзя получить действием раствора щелочи на спирт

Кислотность: увеличивается с увеличением поляризации OH-групп



трет.-бутанол << перфтортрет.-бутанол

② **реакция этерификации (с кислотами)**

$$CH_3COOH + HOCH_3 \underset{\text{гидролиз NaOH}}{\overset{H_2SO_4,\ \text{образ.}}{\rightleftharpoons}} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_3 + H_2O$$

сложный эфир

отличие от реакции нейтрализации

неорганические кислоты

$ROH + HOSO_2OH \rightleftharpoons R-O-SO_2-OH + H_2O$

кислый эфир серной кислоты

$ROH + H-OSO_2OH + HOR \rightleftharpoons R-O-SO_2-O-R + 2H_2O$

средний диалкилсульфат

Отщепление OH-группы

$$ROH + HBr \underset{\text{щелочь}}{\overset{H_2SO_4}{\rightleftharpoons}} RBr + H_2O$$

отдельные члены гомологического ряда

Метанол CH_3OH — особенность — дегидратация с образованием диметилового эфира CH_3-O-CH_3.

Получение в промышленности: $CO + 2H_2 \xrightarrow{\text{кат.}} CH_3OH$

Этанол C_2H_5OH — растворитель, сырье для бутадиена

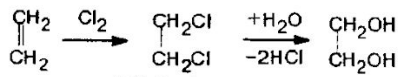
Получение: ферментативное брожение сахаристых в-в:

$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CO_2\uparrow + 2C_2H_5OH$

гидратация этилена: $CH_2=CH_2 + H_2O \xrightarrow{H^+} C_2H_5OH$

Этиленгликоль, глицерин — многоатомные спирты. Взаимное влияние OH-групп. Как следствие, увеличение подвижности атомов H — растворяют свежеосажд. $Cu(OH)_2$ с получением синего раствора глицерата меди. Аналогично с этиленгликолем

Получение: из галогенпроизводных



1,2-дихлорэтан

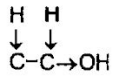
Получение:

$$C_nH_{2n+2} \xrightarrow[h\nu]{Cl_2} C_nH_{2n+1}Cl \xrightarrow[H_2O]{NaOH} C_nH_{2n+1}OH$$

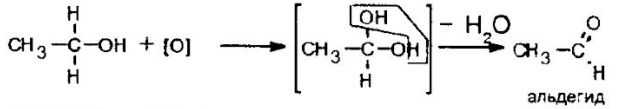
$$CH_2=CH_2 + H_2O \xrightarrow[H_2SO_4]{} CH_3-CH_2-OH$$

Реакции с участием OH-группы и H-атома — соседнего или ближайшего

влияние –OH группы: повышение подвижности и реакционной способности H

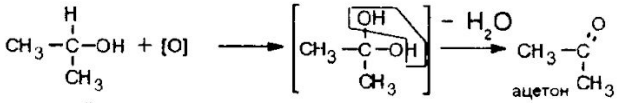


① **окисление спиртов** (отщепление 2-х H и окисл. их в H_2O, увелич. % O) $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$, кат. Cu, Pt



альдегид

первичный → альдегид

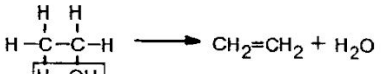


ацетон

вторичный → кетон

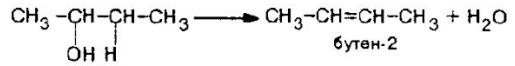
третичный — окисляются с трудом — разрыв связи C–C

② **дегидратация** — нагрев + $H_2SO_{4\,(конц.)}$, Al_2O_3



$CH_3-CH_2-OH + HO-CH_2-CH_3 \xrightarrow[\text{избыток спирта}]{-H_2O} CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$ T < 140°C

вторичные — отщепление H от атома с min H (правило Зайцева), но простые эфиры также образуются

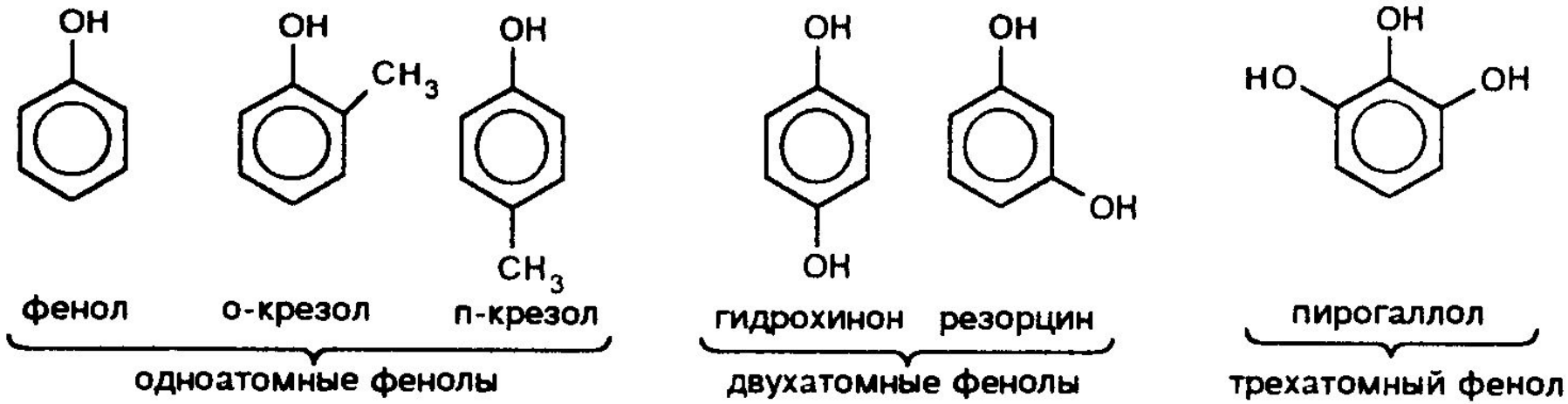


бутен-2

третичные — в основном непредельные углеводороды, т.к. образование эфира затруднено стерическими причинами

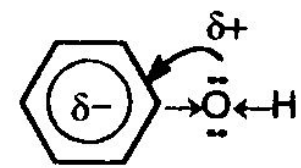
ФЕНОЛЫ

Производные ароматических углеводородов, у которых функциональная группа OH присоединена непосредственно к углеродному атому бензольного кольца



Физические свойства: простейший представитель — фенол. Бесцветное кристаллическое вещество ($T_{пл.}$ = 42°C) с характерным запахом (карболовая кислота). Темнеет, окисляясь на воздухе. При комнатной температуре — малорастворим в H_2O. При 60°C — растворим в любых соотношениях. **Ядовит**.

Строение: OH-группа связана с ароматическим радикалом (фенилом). π-Электроны бензольного ядра вовлекают неподеленные электроны атома кислорода OH-группы в свою систему



Реакции с участием ОН-группы

Возрастает полярность связи ОН и подвижность атома Н (т.е. кислотность)
Фенол — более слабая кислота, чем H_2CO_3 или H_2S (не окрашивает лакмус в красный цвет), но более сильная, чем одноатомные спирты

① $2C_6H_5OH + 2Na \rightarrow 2C_6H_5ONa + H_2$ (фенолят Na)

② C_6H_5OH (твердый) $+ NaOH \rightleftharpoons C_6H_5ONa + H_2O$ (гидролиз; растворяется; необходим избыток щелочи)

Феноляты разлагаются слабыми кислотами:

$C_6H_5ONa + H_2O + CO_2 \rightarrow C_6H_5OH + NaHCO_3$

③ образуют простые и сложные эфиры

$C_6H_5OH + HOC_2H_5 \rightarrow C_6H_5OC_2H_5 + H_2O$

Получение:

① кумольный способ (наряду с ацетоном)

$C_6H_6 + CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow{H^+} C_6H_5-CH(CH_3)_2$ (кумол) $\xrightarrow{O_2} C_6H_5-C(OOH)(CH_3)_2$ (гидроперекись кумола) $\xrightarrow[H_2SO_4]{65°C}$ $C_6H_5OH + CH_3-C(=O)-CH_3$

② $C_6H_5Cl + NaOH$ конц. $\rightarrow C_6H_5OH + NaCl$

Реакции с участием бензольного кольца

т.к. **возрастает электронная плотность в кольце** — облегчается атака кольца частицами, испытывающими недостаток электронной плотности — *электрофилами* — **реакции электрофильного замещения**:

① $C_6H_5OH + 3Br_2 \rightarrow C_6H_2(OH)Br_3 + 3HBr$ (водн.) (трибромфенол (тв. в=во))

② $C_6H_5OH + 3HNO_3$ разбавл. $\xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_2(OH)(NO_2)_3 + 3H_2O$ (тринитрофенол)

③ фенол + формальдегид (поликонденсация)

$C_6H_5OH + H-C(=O)-H \rightarrow C_6H_4(OH)-CH_2OH$ (смесь орто- и пара- изомеров)

$C_6H_4(OH)-CH_2OH + C_6H_5OH \rightarrow C_6H_4(OH)-CH_2-C_6H_4(OH) + H_2O$

$C_6H_4(OH)-CH_2-C_6H_4(OH) + H-C(=O)-H \rightarrow C_6H_4(OH)-CH_2-C_6H_4(OH)-CH_2OH$

③ «щелочное плавление»

$C_6H_5-SO_3Na$ (Na-соль бензолсульфокислоты) $+ 2NaOH \rightarrow C_6H_5ONa + Na_2SO_3 + H_2O$

АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

$C_nH_{2n}O$

альдегид в переводе на русский — спирт, лишенный водорода

$C_nH_{2n+1}OH - 2H \rightarrow C_nH_{2n}O$ альдегиды, кетоны

органические соединения, имеющие в своем составе карбонильную функциональную группу $>C=O$ (карбонил)

изомерные соединения, также возможна изомерия углеводородного радикала

Номенклатура:

	исторически сложившиеся названия	систематическая номенклатура ИЮПАК
альдегиды	от соотв. кислот	углеводород + «аль»
$CH_3-C(=O)H$	уксусный альдегид	этаналь
кетоны	названия радикалов + кетон	углеводород + «он»
$CH_3-C(=O)-CH_2-CH_3$	метилэтилкетон	бутанон-2

Строение: характерные химические свойства определяются наличием поляризованной двойной связи $>\overset{\delta+}{C}=\overset{\delta-}{O}$. Для альдегидов характерны реакции присоединения к группе C=O молекул воды, спиртов и др.

$H-C(=O)H > CH_3-C(=O)H > CH_3-C(=O)-CH_3$ прочность связи C=O

Окисление

для альдегидов характерна реакция «серебряного зеркала»: $>C(H)=O$

$R-C(H)=O + 2Ag(NH_3)_2OH \rightarrow R-C(NH_4O)=O + H_2O + 3NH_3 + 2Ag\downarrow$

муравьиный альдегид окисляется до CO_2:

$HO-C(H)=O \xrightarrow{[Ag_2O]} H_2O + CO_2\uparrow + 2Ag\downarrow$

реакция с гидроксидом меди:

$CH_3-C(H)=O + 2Cu(OH)_2 \xrightarrow{t^\circ} CH_3-C(HO)=O + Cu_2O\downarrow + 2H_2O$

красн. осадок

кетоны окисляются только сильными окислителями ($K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$), причем происходит разрыв C–C связей:

$(CH_3)_2C=O + 3[O] \rightarrow CH_3COOH + HCOOH \xrightarrow{[O]} CO_2 + H_2O$

Присоединение по $>C=O$

1. Восстановление H_2

$(CH_3)_2C=O + H_2 \xrightarrow{Ni,\ Pt} (CH_3)_2CH-OH$

ацетон — пропанол-2

кетон → вторичный спирт

альдегид → первичный спирт

2. Присоединение спиртов (H^+ - кат.)

$H_3C-C(H)=O + :O-C_2H_5 \xrightarrow{кат.\ H^+} H_3C-C(OH)(OC_2H_5)-H + :O-C_2H_5 \rightarrow H_3C-C(OC_2H_5)_2-H$

полуацеталь (полукеталь) → ацеталь

3. Полимеризация (только альдегиды):

$H_2C=O + H_2C=O + \ldots \rightarrow [-CH_2-O-]_n$

параформ

4. Поликонденсация (с фенолом) — образуется фенолформальдегидная смола

Реакции с участием α-H-атома

$H_3C-C(H)-C(=O)-R$ – увеличение подвижности α-атома H

$CH_3-C(=O)H + 3Cl_2 \rightarrow CCl_3-C(=O)H + 3HCl$

хлораль

химически очень активен

Получение:

1. Окисление спиртов (O_2 над Cu, $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$):

$CH_3-CH_2-OH \rightarrow CH_3-C(=O)H$ альдегиды легко окисляются до кислот

этанол → этаналь

вторичный спирт → кетон

2. Реакция Кучерова в присутствии солей Hg^{2+}:

$H_3C-C\equiv CH + H_2O \rightarrow CH_3-C(=O)-CH_3$

$HC\equiv CH + H_2O \rightarrow CH_3-C(=O)H$

3. Гидролиз дигалогенпроизводных:

$CH_3-C(Cl)(Cl)-H + 2NaOH \rightarrow CH_3-C(=O)H + 2NaCl + H_2O$

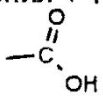
первичные → альдегиды

вторичные → кетоны

КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

$C_nH_{2n}O_2$ — предельные одно-основные кислоты

органические соединения, содержащие одну или несколько карбоксильных групп: карбонил + гидроксил



основность = число карбоксильных групп −COOH

Номенклатура	исторические тривиальные названия	систематическая ИЮПАК углеводород + к-та
CH_3CH_2COOH	пропионовая	пропановая
$CH_3CH_2CH_2COOH$	масляная	бутановая

Превращения карбоксильной группы

1. как кислоты

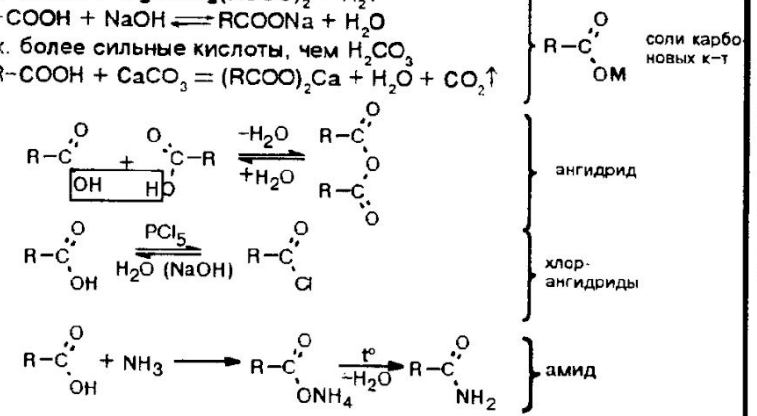
функциональные производные

$2R{-}COOH + Mg = Mg(RCOO)_2 + H_2\uparrow$

$R{-}COOH + NaOH \rightleftharpoons RCOONa + H_2O$

т.к. более сильные кислоты, чем H_2CO_3

$2R{-}COOH + CaCO_3 = (RCOO)_2Ca + H_2O + CO_2\uparrow$



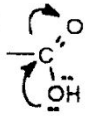
Получение:

1. окисление спиртов, альдегидов
2. окисление предельных углеводородов (80−120°C, NaOH, $MnCl_2$ – катализатор, крекинг)

Структура:

Химические свойства определяются

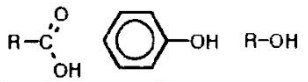
Взаимное влияние карбонила и гидроксила:



смещение электронов в C=O группе вызывает смещение электронов в OH и поляризует связь −O−H

В результате

1. увеличение кислотности



$K = 10^{-5}$ 10^{-10} 10^{-16}

сильнее угольной кислоты

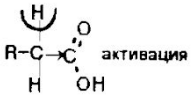
лакмус — красное окрашивание

2. Увеличение прочности C=O — связи. Отсутствуют реакции присоединения. Увеличение прочности C−OH — невозможно заместить HHal

Замещение H- в α-положении

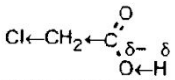
$CH_3COOH + Cl_2 \rightarrow CH_2ClCOOH + HCl$

хлоруксусная



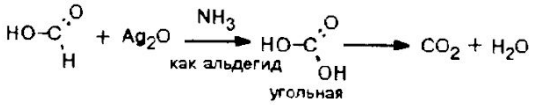
$CH_3CH_2COOH + Br_2 \rightarrow CH_3CHBrCOOH + HBr$

α-бромпропионовая



ОТДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ

① Муравьиная (метановая) кислота — бесцветная жидкость с острым запахом, хорошо растворима а H_2O, довольно сильная кислота, т.к. нет $CH_3\rightarrow$ группы



$CHOOH \xrightarrow[H_2SO_4]{t} H_2O + CO\uparrow$

получение: $CO + NaOH \xrightarrow{P,} HCOONa$

② Уксусная (этановая) кислота — безводная — кристаллич. в=во (ледяная к-та), $t_{пл}$ = 17°C, смешивается с водой в любых соотношениях.

Получение: 1. $HC{\equiv}CH + H_2O \xrightarrow{Hg^{2+},H^+} CH_3{-}CHO \xrightarrow{[O]} CH_3{-}COOH$

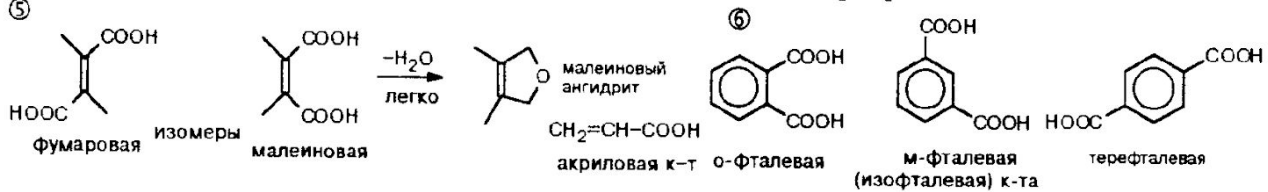
2. $2CH_3CH_2CH_2CH_3 + 5O_2 \rightarrow 4CH_3{-}COOH + 2H_2O$

3. Уксуснокислое брожение (пищевой уксус)

③ Пальмитиновая $C_{15}H_{31}COOH$, стеариновая $C_{17}H_{35}COOH$ — тв. в-ва, нерастворимые в H_2O. Смесь — стеарин. Входят в состав жиров.

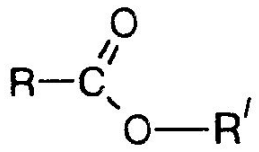
④ Олеиновая $CH_3(-CH_2)_7{-}CH{=}CH(-CH_2)_7{-}COOH$ способна присоединять H_2, Br_2 и др.

непредельные



СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ

функциональные производные карбоновых кислот — продукты замещения ОН-групп кислоты на остаток спирта OR^{I}. Брутто-формула $\mathbf{C_nH_{2n}O_2}$ такая же, как и у карбоновых кислот!

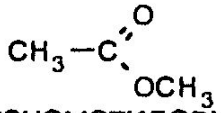


Физические свойства: летучие жидкости (отсутствие водородных связей), мало растворимы в воде, обладают приятным запахом

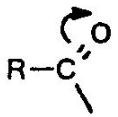
Номенклатура:

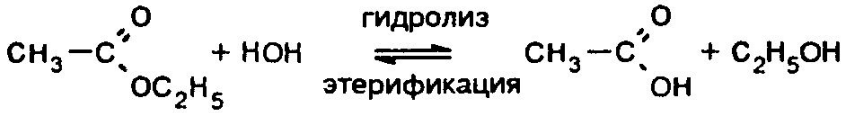
① кислота + спирт + эфир — уксуснометиловый эфир

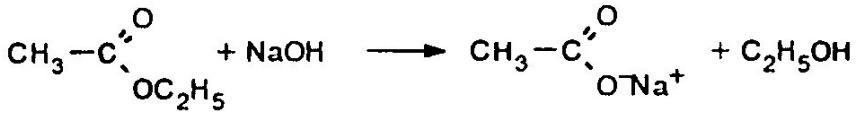
② спирт + кислотный остаток — метилацетат



Химические свойства: наличие поляризованного атома кислорода активирует связь C–O–R, и она легко разрывается даже под действием воды. Расщепление сложных эфиров под действием воды называется гидролизом или омылением. Эта реакция обратна реакции этерификации. Реакция катализируется протонами H^+ и гидроксид-ионами OH^-. В присутствии щелочи реакция необратима (происходит омыление — образование соли карбоновой кислоты).

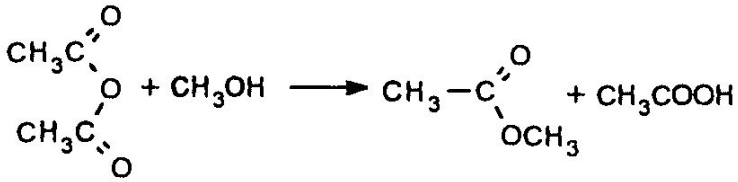






Получение: 1) реакция этерификации — кислота + спирт (преимущественно первичный). Реакция обратима, поэтому требуется избыток одного из реагентов или отгонка эфира

2) ангидрид орг. кислоты + спирт:



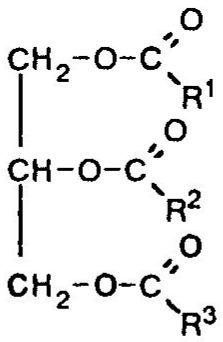
Сложные эфиры, образованные глицерином и высшими (жирными) карбоновыми кислотами, называют **глицеридами**.

Жиры: смесь этих эфиров

Животные жиры: твердые. Образованы преимущественно предельными кислотами

$C_{15}H_{31}COOH$ — пальмитиновой и

$C_{17}H_{35}COOH$ — стеариновой



общая формула жиров

Растительные жиры или масла: жидкие, образованы преимущественно непредельными кислотами:

$C_{17}H_{33}COOH$ — олеиновой и

$C_{17}H_{31}COOH$ — линолевой

Если остаток глицерида связан с 3 остатками кислот, то образуется триацилглицерин — тристеарин.

Физические свойства: животные жиры — тв. в-ва без определенной т-ры плавления, растительные — жидкие. Плотность большинства жиров меньше плотности воды. Жиры нерастворимы в воде, они выступают как поверхностноактивные вещества (ПАВ), образуя стойкие эмульсии (молоко).

Мыла: соли высокомолекулярных карбоновых кислот (обычно стеариновой или пальмитиновой)

Na — твердые, например, $C_{17}H_{35}COONa$

K — жидкие, например, $C_{15}H_{31}COOK$.

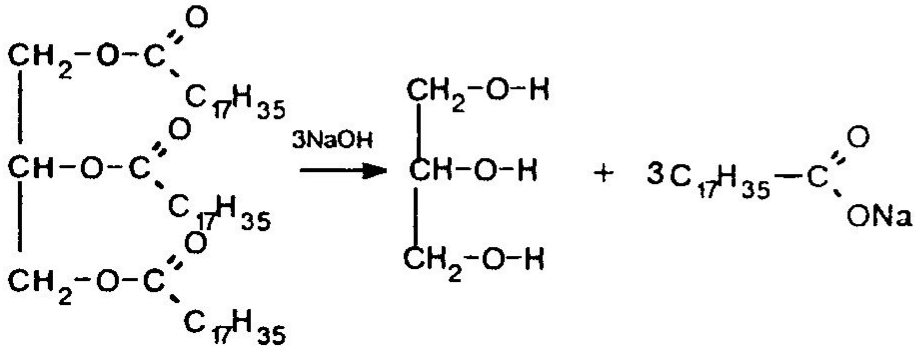
Моющие свойства связаны со строением молекул, с наличием неполярных и ионных групп.

Мыла не пенятся в жесткой воде, т.к. нерастворимы соли Ca:

$$2RCOO^- + Ca^{2+} \rightarrow Ca(RCOO)_2\downarrow$$

Детергенты — синтетические моющие средства (СМС)

Химические свойства: 1) гидролиз жиров:

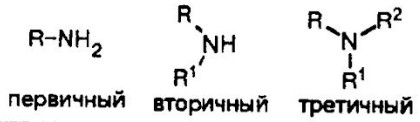


тристеарин

2) Гидрогенизация растительных жиров — их превращение в твердые (маргарин) за счет присоединения H_2 к двойным связям (Ni-катализатор, 160–200°C, 2–15 атм)

АМИНЫ

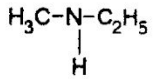
производные NH_3, в котором атомы водорода частично или полностью замещены углеводородными радикалами (жирного, ароматического рядов или смешанные)



Физические свойства: метиламин, диметиламин, триметиламин — газы с резким запахом, остальные амины жирного ряда — жидкости, растворимые в H_2O

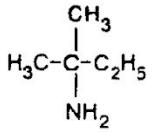
Номенклатура:

радикалы + амин (по алфавиту первых букв названия радикалов)



метил-этиламин

по номенклатуре ИЮПАК:



2-метил-2-бутиламин

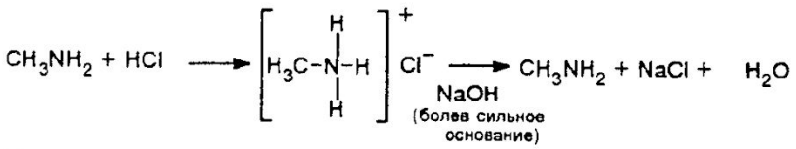
Химические свойства обусловлены наличием неподеленной электронной пары у атома азота:

Изменение основности | $(C_6H_5)_3N < (C_6H_5)_2NH < C_6H_5NH_2 < NH_3$

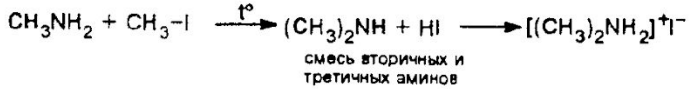
$NH_3 < CH_3NH_2 < (CH_3)_2NH > (CH_3)_3N$

Химические свойства — напоминают свойства NH_3. Амины реагируют:

1. *С кислотами* — образуют соли — нелетучие тв. ионные вещества



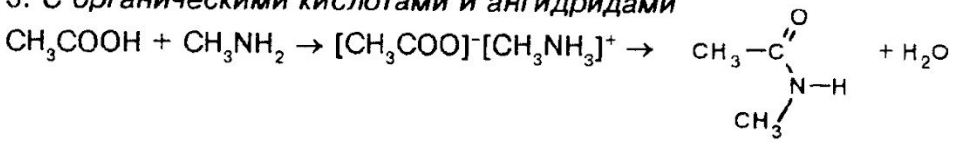
2. *С алкилгалогенидами*



Из третичных аминов м.б. получены четвертичные аммониевые соли:

$$(CH_3)_3N + CH_3I \rightleftarrows [(CH_3)_4N]^+I^-$$

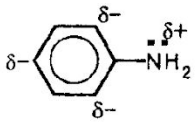
3. *С органическими кислотами и ангидридами*



4. В водных растворах аминов щелочная среда:

$$CH_3NH_2 + H_2O \rightleftarrows CH_3NH_3^+ + OH^-$$

АНИЛИН — ароматический амин. Жидкость, $T_{кип.}$ = 184°C, бесцветный, на воздухе желтеет из-за окисления, плохо растворим в H_2O

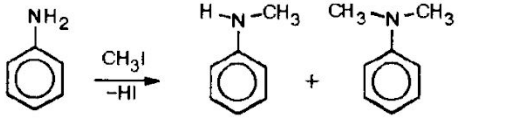


Основность мала. В молекуле увеличена электронная плотность в орто- и пара-положениях (*как в феноле*)

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

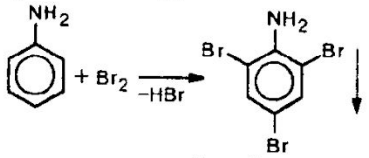
–NH₂

с кислотами:



с алкилгалогенидами:

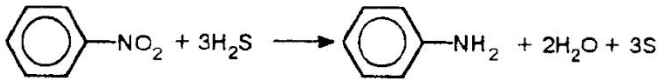
с бромной водой:



белый осадок трибромманилина

с формальдегидом — образуется анилинформальдегидная смола

Получение: Н.Н. Зинин, 1842 г. — восстановлением нитробензола с использованием $(NH_4)_2S$ или H_2S:



В настоящее время: каталитическое и электрохимическое восстановление нитробензола или его восстановление в кислой среде (Fe, Zn, Sn)

АМИНОКИСЛОТЫ

органические дифункциональные соединения, в состав которых входят две функциональные

группы — карбоксильная $-C\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}$ и амино $-NH_2$

Номенклатура:
из названий кислот
+ «амино»

$CH_3-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COOH$
α-аминопропионовая
2-аминопропановая

$CH_3-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-CH_2-COOH$
β-аминомасляная
3-аминобутановая

Физические свойства: белые кристаллические вещества, хорошо растворимы в воде, при нагревании не плавятся, выше 200–300°C — разлагаются

Строение: 2 функциональные группы, их взаимное влияние, новые специфические свойства

образуют «внутренние» соли
$NH_2CH_2COOH \rightarrow NH_3^+CH_2COO^-$
биполярные или цвиттер-ионы

ионный тип связи

Реакции функциональных групп

КИСЛОТНЫЕ (см. карбоновые кислоты)

① $NH_2CH_2COOH + NaOH \rightarrow NH_2CH_2COONa + H_2O$

или

$NH_3^+CH_2COO^- + NaOH \rightarrow NH_2CH_2COONa + H_2O$

② $2NH_2CH_2COOH + CuO \rightarrow (NH_2CH_2COO)_2Cu + H_2O$

③ $2NH_2CH_2COOH + Na_2CO_3 \rightarrow 2NH_2CH_2COONa + H_2O + CO_2$

④ $NH_2-CH_2-C(=O)OH + C_2H_5OH \xrightleftharpoons{H^+} NH_2-CH_2-C(=O)OC_2H_5 + H_2O$

или в виде соли

ОСНОВНЫЕ (см. амины)

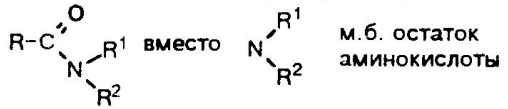
⑤ $NH_2CH_2COOH + HCl \rightarrow [NH_3^+CH_2COOH]Cl^-$

солянокислая соль

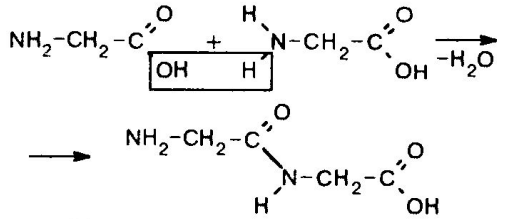
т.о. это — **органические амфотерные соединения**. Водный раствор практически нейтрален

Реакции функциональных групп друг с другом

Для карбоновых кислот характерно образование **амидов**

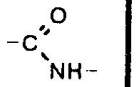


аминокислота + аминокислота → **дипептид**



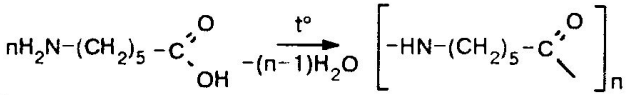
→ трипептид → полипептид

Реакция обратима — в присутствии кислот и оснований — гидролиз



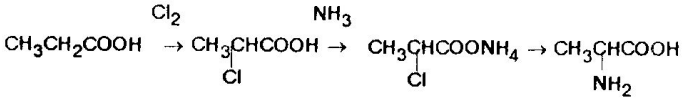
пептидная связь

Капроновое волокно: ε-аминокапроновая кислота → поликонденсация



капроновая смола → нити

Получение: из карбоновых кислот



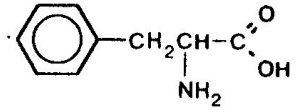
Белки: важнейшая составная часть живых организмов, входят в состав кожи, роговых покровов, мышечной и нервной ткани

Высокомолекулярные соединения, молекулярная масса — до нескольких миллионов

Состав: определен через гидролиз (разбавл. кислоты, ферменты)

Почти исключительно — α-аминокислоты (≈20), связанные пептидными связями.

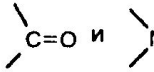
Качественная реакция : желтое окрашивание с HNO_3; нитрование фенилаланина



Белок — полипептид

① Последовательность аминокислот — **первичная** структура

② образование водородных связей между



— спираль — **вторичная** структура

③ взаимодействие NH_2, OH, COOH групп, не принимающих участия в образовании пептидной связи — **третичная** структура

нагрев до высокой температуры, радиоактивное облучение, соли тяжелых металлов — вызывают разрушение вторичной и третичной структур — **денатурацию**

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Соединение	Реактив	Наблюдаемая реакция
Алканы	— Пламя	Обычно определяют путем исключения Низшие алканы горят **голубоватым** пламенем
Алкены C=C	1) Бромная вода 2) р-р $KMnO_4$ 3) Горение	Обесцвечивание раствора Обесцвечивание раствора, выпадение бурого осадка MnO_2 Горят слегка желтоватым пламенем (частицы углерода)
Бензол	— Горение	Обычно определяют путем исключения Горит коптящим пламенем
Фенол	1) Бромная вода 2) р-р Na_2CO_3 3) $FeCl_3$	Обесцвечивание, выпадение белого осадка трибромфенола Выделение углекислого газа Фиолетовое окрашивание
Спирты	1) Na 2) Горение 3) Черная горячая прокаленная Cu-проволока	Выделение водорода Горят светлым голубоватым пламенем Восстановление красной окраски у прокаленной горячей медной проволоки

Многоатомные спирты	$Cu(OH)_2$ + NaOH	**Синее** окрашивание — образование глицератов и др.
Амины	1) Лакмус 2) HHal	В водном растворе — синее окрашивание Образуют соли с галогеноводородами — после выпаривания твердый осадок
Анилин	1) Бромная вода 2) HHal	Обесцвечивание бромной воды, выпадение осадка трибромманилина После упаривания твердый осадок — соль гидрогалогенида анилина
Альдегиды	1) Ag_2O 2) $Cu(OH)_2$	Реакция серебряного зеркала Выпадение красного осадка Cu_2O
Карбоновые кислоты	Лакмус	**Красное** окрашивание ! *Муравьиная* — реакция серебряного зеркала ! *Олеиновая* — обесцвечивание бромной воды
Крахмал	Раствор I_2 в KI или спиртовой раствор иода	**Синее** окрашивание
Белки	конц. HNO_3	**Желтое** окрашивание, при добавлении щелочного раствора — **оранжевое**