Программа по химии для абитуриентов

1. Предмет химии. Явления химические и физические.
2. Атомно-молекулярное учение. Атомы. Молекулы. Молекулярное и немолекулярное строение вещества. Относительная атомная и молекулярная масса. Закон сохранения массы, его значение в химии. Моль – единица количества вещества. Молярная масса. Закон Авогадро и молярный объем газа. Относительная плотность вещества.
3. Химический элемент. Простые и сложные вещества. Химические формулы.
4. Валентность. Составление химических формул по валентности.
5. Строение атома. Состав атомных ядер. Физический смысл порядкового номера химического элемента. Изотопы. Явление радиоактивности. Электронное строение атома. Понятие об электронном облаке. Атомная электронная орбиталь. Энергетический уровень и подуровень. *S*-, *p*-, *d*-орбитали в атоме. Строение электронных оболочек атомов на примере элементов 1-го, 2-го, 3-го периодов периодической системы.
6. Периодический закон и периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева на основе учения о строении атомов. Структура периодической системы. Изменение свойств химических элементов и их соединений по группах и периодах периодической системы.
7. Природа и типы химической связи. Образование ковалентной связи на примере молекул водорода, хлороводорода и аммиака. Полярная и неполярная ковалентные связи. Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи на примере иона аммония. Ионная связь. Водородная связь. Примеры химических соединений с разными видами связи.
8. Классификация химических реакций по различным оценкам. Типы химических реакций: соединения, разложения, замещения, обмена. Тепловой эффект химической реакции. Термохимические уравнения.
9. Окислительно-восстановительные процессы. Степень окисления элемента. Окисление и восстановление как процессы присоединения и отдачи электронов. Практическое использование окислительно-восстановительных процессов.
10. Представление о скорости химических реакций. Зависимость скорости от природы и концентрации реагирующих веществ, температуры. Катализ и катализаторы.
11. Обратимость химических реакций. Химическое равновесие и условия, которые влияют на смещение химического равновесия.
12. Растворы. Растворимость веществ. Зависимость растворимости от их природы, температуры и давления. Массовая доля растворенного вещества в растворе.
13. Электролиты и неэлектролиты. Электролитическая диссоциация. Сильные и слабые электролиты. Химические свойства кислот, оснований и солей в свете теории электролитической диссоциации. Реакции ионного обмена и условия их необратимости.
14. Оксиды. Классификация оксидов. Способы получения и свойства оксидов. Понятие об амфотерности.
15. Основания. Щелочи и нерастворимые основания. Способы получения и химические свойства.
16. Кислоты. Классификация кислот. Способы получения и общие химические свойства.
17. Соли. Состав солей и их названия. Получение и химические свойства солей. Гидролиз солей.
18. Взаимосвязь между различными классами неорганических соединений.
19. Металлы, их размещение в периодической системе. Физические и химические свойства. Основные способы промышленного получения металлов. Электрохимические способы получения металлов. Электрохимический ряд напряжений металлов. Понятие о коррозии на примере ржавления железа. Значение металлов в народном хозяйстве.
20. Щелочные металлы, их характеристика на основе размещения в периодической системе и строении атомов. Соединения натрия и калия в природе, их использование. Калийные удобрения.
21. Общая характеристика элементов главной подгруппы второй группы периодической системы. Кальций, его соединения в природе. Жесткость воды и способы ее устранения.
22. Алюминий, характеристика элемента и его соединений на основе размещения в периодической системе и строения атома. Физические и химические свойства алюминия. Амфотерность оксида и гидроксида алюминия.
23. Металлы побочных подгрупп (хром, железо, медь). Физические и химические свойства. Оксиды и гидроксиды. Соли хрома, железа и меди. Роль железа и его сплавов в технике.
24. Водород, его химические и физические свойства. Получение водорода в лаборатории, его использование.
25. Галогены, их характеристика на основе размещения в периодической системе и строении атомов. Хлор. Физические и химические свойства. Хлороводород. Соляная кислота и ее соли. Качественная реакция на хлорид-ион.
26. Общая характеристика элементов главной подгруппы шестой группы периодической системы. Сера, ее физические и химические свойства. Сероводород и сульфиды. Оксиды серы. Серная кислота, ее свойства и химические основы производства контактным способом. Соли серной кислоты. Качественная реакция на сульфат-ион. Сульфаты в природе, промышленности и быту.
27. Кислород, его физические и химические свойства. Аллотропия. Получение кислорода в лаборатории и промышленности. Роль кислорода в природе и использование его в технике.
28. Вода. Электронное и пространственное строение молекулы воды. Физические и химические свойства воды. Вода в промышленности, сельском хозяйстве, быту.
29. Общая характеристика элементов главной подгруппы пятой группы периодической системы. Фосфор. Оксид фосфора, фосфорная кислота и ее соли. Фосфорные удобрения.
30. Азот, его физические и химические свойства. Аммиак. Физические и химические свойства. Химические основы промышленного синтеза аммиака. Соли аммония. Азотная кислота. Химические особенности азотной кислоты. Соли азотной кислоты. Азотные удобрения.
31. Общая характеристика элементов главной подгруппы четвертой группы периодической системы. Кремний, его физические и химические свойства. Оксид кремния и кремниевая кислота. Соединения кремния в природе.
32. Углерод, его аллотропные формы. Химические свойства углерода. Оксиды углерода, их химические свойства. Угольная кислота, карбонаты и гидрокарбонаты, их свойства. Превращения карбонатов и гидрокарбонатов. Качественная реакция на карбонат-ион.
33. Теория химического строения органических веществ. Зависимость свойств органических веществ от химического строения. Изомерия. Электронная природа химической связи в молекулах органических соединений, типы разрыва связи, понятие о свободных радикалах.
34. Гомологический ряд предельных углеводородов (алканов), их электронное и пространственное строение, *sp*³-гибридизация. Номенклатура алканов. Физические и химические свойства алканов (реакции галогенирования и окисления). Представления о механизме цепных реакций с участием свободных радикалов. Метан, его использование.
35. Этиленовые углеводороды (алкены); σ- и π-связи, *sp*²-гибридизация. Пространственная (геометрическая) изомерия. Номенклатура этиленовых углеводородов. Химические свойства (реакции присоединения водорода, галогенов, галогеноводородов, воды; реакции окисления и полимеризации). Правило Марковникова. Получение и использование этиленовых углеводородов.
36. Общие понятия химии высокомолекулярных соединений (мономер, полимер, структурное звено, степень полимеризации). Полиэтилен. Полихлорвинил. Отношение полимеров к нагреванию, действию растворов кислот и щелочей. Использование полимеров.
37. Диеновые углеводороды, их строение, химические свойства и использование. Природный каучук, его строение и свойства. Синтетический каучук.
38. Ацетилен. Строение тройной связи (*sp*-гибридизация). Получение ацетилена карбидным способом и из метана. Химические свойства (реакции присоединения). Использование ацетилена.
39. Главные представители ароматических углеводородов. Бензол. Электронное строение бензола и его химические свойства (реакции замещения и присоединения). Получение бензола в лаборатории и промышленности, его использование.
40. Углеводороды в природе: нефть, природный и попутные газы. Переработка нефти: перегонка и крекинг. Использование нефтепродуктов в химической промышленности для получения различных веществ.
41. Предельные одноатомные спирты. Строение и номенклатура. Химические свойства одноатомных спиртов (реакции замещения, дегидратации и окисления). Промышленные и лабораторные способы синтеза этанола, его использование.
42. Многоатомные спирты: этиленгликоль и глицерин, их использование.
43. Фенол, его строение. Сравнение химических свойств фенола со свойствами предельных одноатомных спиртов. Кислотные свойства фенола. Влияние гидроксильной группы на реакции замещения в ароматическом ядре. Получение и применения фенола.
44. Альдегиды, их строение, номенклатура, химические свойства (реакции окисления и восстановления). Получение и использование муравьиного и уксусного альдегидов. Фенолформальдегидные смолы.
45. Карбоновые кислоты. Строение карбоксильной группы. Химические свойства карбоновых кислот. Муравьиная кислота, ее восстановительные способности. Уксусная и стеариновая кислоты, их применение. Олеиновая кислота как представитель непредельных карбоновых кислот. Мыла как соли высших карбоновых кислот.
46. Сложные эфиры, их номенклатура. Получение сложных эфиров и их гидролиз. Применения сложных эфиров. Синтетические волокна на основе сложных эфиров.
47. Жиры как представители сложных эфиров, их роль в природе и свойства. Химическая переработка жиров.
48. Углеводы, их классификация. Моносахариды. Глюкоза, ее строение, химические свойства (реакция окисления и восстановления). Роль в природе. Сахароза, ее гидролиз.
49. Полисахариды как природные полимеры. Крахмал и целлюлоза, их строение, химические свойства. Углеводы как источник сырья для химической промышленности. Искусственные волокна на основе целлюлозы.
50. Амины, их строение и номенклатура. Амины как органические основания, взаимодейст-вие с кислотами. Анилин. Сравнение свойств алкил- и арилзамещенных аминов. Получение анилина из нитробензола (реакция Зинина).
51. Аминокислоты, их строение и кислотно-основные свойства. Синтетические полиамидные волокна.
52. Понятие о строении белковых молекул. α-аминокислоты как структурные единицы белков. Свойства и биологическая роль белков.
53. Взаимосвязь между классами органических соединений.

### Предмет химии. Явления химические и физические.

Химия - это наука о веществах и их превращениях. Она изучает состав и строение веществ, зависимость их свойств от строения, условия и способы превращения одних веществ в другие.

Химия имеет большое практическое значение. Много тысячелетий тому назад человек использовал химические явления при выплавке металлов из руд, получении сплавов, варке стекла и т. д. Ещё в 1751г. М.В. Ломоносов в своём знаменитом «Слове о пользе химии» писал: «Широко распростирает химия руки свои в дела человеческие. Куда ни посмотрим, куда не оглянёмся - везде обращаются перед очами нашими успехи её применения.»

В наше время роль химии в жизни общества неизмерима. Химические знания сейчас достигли такого уровня развития, что на их основе коренным образом меняются представления о природе и механизме ряда важнейших естественных и технологических процессов. Химия помогла нам открыть и использовать не только ранее неизвестные свойства веществ и материалов, но и создать новые, не существующие в природе вещества и материалы.

*Вещество - это вид материи, обладающей при определённых условиях постоянными физическими свойствами.* Однако с изменением условий свойства вещества изменяются.

*Всякие изменения, происходящие с веществом, называются явлениями.* Явления бывают как физические, так и химические.

*Физическими называются такие явления, которые приводят к изменению формы, агрегатного состояния, температуры вещества, не изменяя его состава.* Химический состав вещества в результате физического явления не изменяется. Например, воду можно превратить в лёд, в пар, но её химический состав при этом остаётся прежним.

*Химическими называются такие явления, при которых происходит коренное изменение состава и свойств веществ.* В результате химических явлений происходит превращение одних веществ в другие, т.е. изменяется состав молекул, образуются молекулы другого вещества. Однако атомы при химических реакциях остаются неизменными. Примером может служить разложение известняка:

CaCO3 → CaO + CO2

*Химические явления иначе называют химическими реакциями.* Характерные признаки химических явлений (реакций): выделение тепла, газа, выпадение осадка, изменение цвета, появление запаха. При физических явлениях этого наблюдать нельзя.

### Атомно-молекулярное учение. Атомы. Молекулы. Молекулярное и немолекулярное строение вещества. Относительная атомная и молекулярная масса. Закон сохранения массы, его значение в химии. Моль – единица количества вещества. Молярная масса. Закон Авогадро и молярный объем газа. Относительная плотность вещества.

Теоретическую основу современной химии составляет атомно-молекулярное учение.

*Атомы – мельчайшие химические частицы, являющиеся пределом химического разложения любого вещества.*

*Химический элемент представляет собой вид атомов с одинаковым положительным зарядом ядра.*

Следовательно, *атом – это наименьшая частица химического элемента, сохраняющая все его химические свойства.* В настоящее время известно 110 элементов, из которых 92 встречаются в природе.

В зависимости от природы частиц, из которых построено вещество, различают вещества с молекулярной и немолекулярной структурой. Практически все органические вещества (т.е. подавляющее большинство известных веществ) состоят из молекул. Среди неорганических соединений молекулярное строение имеют примерно 5%. Таким образом, наиболее типичной формой существования вещества является молекула.

*Молекула – наименьшая частица вещества, способная существовать самостоятельно и сохраняющая его основные химические свойства.*

При обычных условиях вещества с молекулярной структурой могут находиться в твердом, жидком или газообразном состоянии. Вещества с немолекулярной структурой находятся только в твердом состоянии, преимущественно в кристаллической форме. Носителями химических свойств таких веществ являются не молекулы, а комбинации атомов или ионов которые образуют данное вещество.

Символическая запись простейшего численного соотношения, в котором атомы различных элементов образуют химическое соединение, называется *формулой.* Следовательно, формула выражает определенный (качественный и количественный) состав соединения. Так, SO2, N2, CO - формулы веществ, имеющих молекулярное строение. Их состав всегда строго постоянен. NaCl, AlF3, ZnS– формулы веществ, не имеющих молекулярное строение при обычных условиях. Состав таких веществ не всегда постоянен и часто зависит от условия их получения. Отклонение от целочисленного соотношения могут быть выражены при записи формулы: Fe0,9S, TiO0,7, ZrN0,69. Вещества с постоянным составом называются *дальтонидами,* вещества с переменным составом – *бертоллидами.*

Массы атомов химических элементов чрезвычайно малы. В химии пользуются не их абсолютными значениями, а относительными.

*Относительной атомной массой химического Ar элемента называется величина, равная отношению средней массы атомов данного элемента (с учетом процентного содержания его изотопов в природе ) к 1\12 массы изотопов углерода – 12.* 1\12 массы атома изотопа углерода 12 принята за  *атомную единицу массы*  (а. е. м.), международное обозначение - u.

Относительная атомная масса является величиной безразмерной.

*Относительной молекулярной массой Mr вещества называется отношение массы его молекулы к 1\12 массы атома изотопа углерода 12.*

Поскольку большинство неорганических веществ при обычных условиях не имеют молекулярного строения, в данном случае можно говорить о *формульной массе F,* понимая под ней сумму атомных масс всех элементов, входящих в соединение, с учетом числа атомов каждого элемента в формуле.

Единицей измерения количества вещества n (ν) в Международной системе единиц является *моль*.

*Моль – количество вещества, содержащее столько структурных элементарных единиц (атомов, ионов, молекул, электронов, эквивалентов и т.д.), сколько содержится атомов в 0,012 кг изотопа углерода 12.*

Число атомов NA в 0,012 кг углерода (т.е. в 1моль) легко определить, зная массу атома углерода. Точное значение этой величины – 6,02·10²³ . Эта величина называется *постоянной Авогадро* и является одной из важнейших универсальных постоянных. Она равна числу структурных единиц в 1 моль любого вещества.

Масса 1 моль вещества Х называется *молярной массой* М(Х) и представляет собой отношение массы m этого вещества к его количеству n.

Закон сохранения массы: *«Масса веществ, вступивших в химическую реакцию, равна массе веществ, образовавшихся в результате реакции, с учетом массы, соответствующей тепловому эффекту реакции».* Он был сформулирован великим русским ученым М.В.Ломоносовым в 1748г. и подтвержден экспериментально им самим в 1756г. и независимо от него французским химиком А.Л.Лавуазье в 1789г.

Закон постоянства состава вещества: *«Любое сложное вещество молекулярного строения независимо от способа получения имеет постоянный количественный состав».*

Закон Авогадро: *«В равных объемах различных газов при одинаковых условиях содержится одно и то же количество молекул».*

Следствия: 1. *Если число молекул некоторых газов равно, то при н.у. они занимают равные объемы.* Если же число молекул равно 6,02·10²³, то объем газа равен 22,4 л. Этот объем называется *молярным объемом.*

1. Абсолютная плотность газа равна отношению его молекулярной массы к молярному объему
2. Относительная плотность газа (Х) по другому газу (Y) равна отношению молярной массы газа (Х) к молярной массе газа (Y).

Уравнение Клаперона:

Уравнение Менделеева-Клаперона:



Уравнение Бойля-Мариотта:



Уравнение Шарля-Гей-Люсака:



### Химический элемент. Простые и сложные вещества. Химические формулы.

*Вид атомов с одинаковыми химическими свойствами называется элементом.* Атомы одного и того же элемента могут отличаться только массой. Химические свойства у них одинаковы. Существуют разновидности атомов одного и того же элемента, называемые *изотопами*.

Понятие «химический элемент» в равной мере относится к атомам данного элемента как находящимся в свободном виде, так и входящим в состав соединений.

Молекулы образуются из атомов. В зависимости от того, состоит ли молекула из атомов и того же элемента или из атомов различных элементов, все вещества делятся на простые и сложные.

*Простыми веществами называются такие, молекулы которых состоят из атомов одного элемента.* Молекулы простых веществ могут состоять из одного, двух и большего числа атомов одного элемента. В настоящее время является неоспоримым факт существования одного и того же элемента в свободном состоянии в виде ряда различных форм, т.е. в виде нескольких простых веществ.

*Существование элемента в виде нескольких простых веществ называется аллотропией.* Простые вещества, образованные одним и тем же элементом, называются *аллотропическими видоизменениями* этого элемента. Эти видоизменения отличаются как числом, так и расположением одних и тех же атомов в молекуле.

*Сложными веществами или химическими соединениями называются такие, молекулы которых состоят из атомов двух или более элементов.* Атомы, вступившие в химическое соединение, не остаются неизменными. Они оказывают друг на друга взаимное влияние. В различных молекулах атомы находятся в различных состояниях.

*Химическая формула – это изображение состава вещества посредством химических знаков.* Химические формулы обозначают молекулу вещества, ее качественный и количественный состав.

### Валентность. Составление химических формул по валентности.

Важным понятием химии является *валентность*. Валентность – способность атома соединяться с другими атомами определенным числом химических связей. Числовое значение валентности определяется общим числом атомных орбиталей, участвующих в образовании химической связи:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| ↑↓ | ↑ | ↑ |  |
|  | | |
| ↑ | ↑ | ↑↓ | ↑↓ |

СО: С≡О С: 1s22s22p2 валентность:3

O: 1s22s22p4

Все сказанное относится к соединениям с ковалентной связью. Если элемент образует ионные связи, то его валентность называется *стехиометрической.* Она ничего не говорит о числе связей. Высшая валентность равна номеру группы, в которой находится элемент, однако N, O и F имеют высшую валентность – 4. Это объясняется тем, что атомы этих элементов не могут переходить в возбужденное состояние из-за отсутствия вакантных орбиталей на ВЭУ.

### Строение атома. Состав атомных ядер. Физический смысл порядкового номера химического элемента. Изотопы. Явление радиоактивности. Электронное строение атома. Понятие об электронном облаке. Атомная электронная орбиталь. Энергетический уровень и подуровень. *S*-, *p*-, *d*-орбитали в атоме. Строение электронных оболочек атомов на примере элементов 1-го, 2-го, 3-го периодов периодической системы.

Атом любого элемента состоит из ядра и и электронной оболочки (QA = 0, QЯ = 1, MЯ = 1). Ядро состоит из *протонов* (Q = 1)и *нейтронов* (Q = 0). Количество протонов равно порядковому номеру элемента. Число нейтронов в ядре равно разности между массовым числом изотопа и порядковым номером.

*Массовое число* – сумма количества нейтронов и протонов в ядре. Оно получается округлением относительной атомной массы изотопа до целого числа.

Атомы одного элемента с разными числами нейтронов в ядре называются *изотопами* (Протий – 1p0n, Дейтерий – 1p1n, Тритий – 1p2n, Квадрий – 1p3n).

Число электронов в электронной оболочке равно заряду ядра (или порядковому номеру элемента). Электроны в атоме различаются энергией, формой электронных облаков, размерами электронных облаков, расположением их в пространстве.

Устойчивому состоянию ядер атомов соответствуют определенные соотношения чисел нейтронов и протонов. При нарушении устойчивого протонно-нейтронного соотношения ядро (а вместе с ним и атом) становится радиоактивным. *Радиоактивность –* самопроизвольное превращение неустойчивых атомных ядер в другие ядра, сопровождающееся испусканием различных частиц. Основными типами радиоактивного распада являются α-распад и β-распад.

Чем больше расстояние от ядра до электрона, тем выше энергия последнего. Все электроны с одинаковым запасом энергии образуют один *энергетический уровень.* Число энергетических уровней в атоме равно номеру периода.

В пределах одного уровня электроны могут иметь различную форму облаков. *Электронное облако –* область околоядерного пространства, в которой вероятность пребывания электрона равна 90-95%. Электроны одного уровня с одинаковой формой облаков образуют один *энергетический подуровень*. Число подуровней на данном уровне равно его номеру.



S P D F

Электроны одного подуровня различаются расположением электронных облаков в пространстве. Каждому варианту расположения соответствует одна орбиталь.

S – 1

P – 3

D – 5

F – 7

S: P:

*y y*

z z



D:



Атомы разных элементов с одинаковым числом нейтронов в ядре называются *изотонами* (K и Ca). Атомы элементов с одинаковыми массами называются *изобарами.*

Каждый электрон в атоме характеризуется четырьмя квантовыми числами: n – главное, l – орбитальное (побочное), m – магнитное, ms – спиновое. Главное квантовое число характеризует энергию электронов на данном уровне и размер электронного облака: чем больше значение n, тем больше энергия электронов и размер электронного облака. Число n изменяется от 1 до 7. Значение n данного электрона равно номеру уровня, на котором он находится.

О ) ) ) )

1 2 3 4

Орбитальное квантовое число характеризует форму электронного облака и принимает значения от 0 до n–1. Число значений l равно числу подуровней на данном уровне:

L – 0 1 2 3 4

s p d f g

Магнитное квантовое число характеризует расположение облаков в пространстве и принимает значения + l….0….- l. Число значений m равно числу орбиталей в главном подуровне:



S l=0 m=



P l=1 m=



D l=2 m=



F l=3 m=

Спиновое квантовое число характеризует собственный момент количества движения электрона и принимает значения +1/2 и –1/2. *Спин –* чисто квантовое понятие, не имеющее аналогов в макромире. Это собственный момент импульса электрона, не связанный с движением в пространстве.

*Принцип минимальной энергии –* атомные орбитали заполняются электронами последовательно с увеличением суммы n+l:

1s—→2s—→2p—→3s—→3p—→3d—→4s—→4p—→4d—→….

1+0 2+0 2+1 3+0 3+1 3+2 4+0 4+1 4+2

1 2 3 3 4 5 4 5 6

Если сумма n+l для двух орбиталей одинакова, то в первую очередь заполняется орбиталь с меньшим n.

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 7 |  | 7s |  | 7p |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  | 6 |  | 6s |  | 6p |  | 6d |  | 6f |  | 6g |  | 6h |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  | 5 |  | 5s |  | 5p |  | 5d |  | 5f |  | 5g |  |  |
| У |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Р | 4 |  | 4s |  | 4p |  | 4d |  | 4f |  |  |  |  |
| О |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| В | 3 |  | 3s |  | 3p |  | 3d |  |  |  |  |  |  |
| Н |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| И | 2 |  | 2s |  | 2p |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  | 1 |  | 1s |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  | S |  | P |  | D |  | F |  | G |  | H |
|  |  |  | П | О | Д | У | Р | О | В | Н | И |  |  |

*Принцип Паули:* в атоме не может быть двух электронов с одинаковыми значениями их квантовых чисел. Электроны должны различаться одним, двумя или тремя квантовыми числами обязательно!

*Принцип Хунда:* суммарный спин подуровня должен быть максимальным по абсолютной величине.

2p³:



*Явление проскока электрона* наблюдается в атомах Cu, Cr, Mn, Ag, Mo, Nb и др.



24Cr ) ) ) )



s s s s

p p p

d d

f

### Периодический закон и периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева на основе учения о строении атомов. Структура периодической системы. Изменение свойств химических элементов и их соединений по группах и периодах периодической системы.

С развитием науки элементов открывали все больше и больше, причем некоторые из них имели сходные свойства. Появилась необходимость упорядочить, классифицировать их, т. к. это позволило бы более основательно изучать свойства элементов и их соединений. Вначале попытались классифицировать элементы, положив в основу их химические и физ. свойства. Однако эти попытки не привели к желаемым результатам. Правильно подошел к этому вопросу Д. И. Менделеев. Он обратил внимание, что атомный вес объединяет и связывает отдельные элементы между собой, и положил его в основу классификации. Располагая известные в то время элементы в порядке возрастания атомных весов, Д. И. Менделеев обнаружил, что свойства элементов периодически повторяются. В 1869 г. он сформулировал свой закон:

*Свойства простых веществ, а также формы и свойства соединений химических элементов находятся в периодической зависимости от величины их атомных весов.*

В 1913 г. английский ученый Мозли открыл, что важнейшей характеристикой химического элемента является не атомная масса, а заряд ядра, который совпадает с порядковым номером. Поэтому в настоящее время закон формулируется так:

*Свойства простых веществ, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от зарядов их атомных ядер.*

Графическим изображением периодического закона является периодическая таблица. Формы такого изображения различны: их насчитывается около 500, однако подход к построению таблиц единый - элементы располагаются в порядке возрастания заряда их атомных ядер.

*Периодом* в периодической системе называется последовательный ряд элементов, электронная конфигурация ВЭУ которых изменяется от ns1 до ns2np6. При этом номер периода совпадает со значением главного квантового числа n ВЭУ. Каждый из периодов (кроме 1) начинается типичным металлом и заканчивается благородным газом, которому предшествует неметалл.

В вертикальных колонках, называемых *группами* объединены элементы, имеющие сходное электронное строение. Каждая группа состоит из *главной и побочной подгрупп.* Элементы, расположенные в одной подгруппе, называются *аналогами* и имеют сходные строения ВЭУ при разных значениях n и поэтому проявляют сходные химические свойства. Элементы главных и побочных подгрупп различаются своими химическими свойствами, но их объединяет номер группы. Он, как правило, указывает число электронов, участвующих в образовании химических связей. У элементов главных подгрупп валентными являются только электроны ВЭУ, а у элементов побочных подгрупп – и электроны предвнешних уровней. Это основное различие между элементами гл. и побочных подгрупп.

Периодически изменяются радиусы атомов, энергия ионизации, сродство к электрону и электроотрицательность:

1.Радиус: 2.Еион: 3.Еср 4.Электроотрицательность:



Периодический закон сыграл большую роль в развитии химии. Он помог установить взаимную связь между элементами и объединить их по свойствам, расположить элементы в естественной последовательности, исправить и уточнить атомные массы, предсказать существование новых элементов.

Периодическая система помогает определить состав и формулы химических соединений. Она является выражением общего закона природы – закона развития в неорганическом мире.

Периодический закон – величайшее открытие человечества!

### Природа и типы химической связи. Образование ковалентной связи на примере молекул водорода, хлороводорода и аммиака. Полярная и неполярная ковалентные связи. Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи на примере иона аммония. Ионная связь. Водородная связь. Примеры химических соединений с разными видами связи.

*Химическая связь* – взаимодействие, связывающее атомы в молекулы, кристаллы или радикалы, а также ионы в ионные радикалы. Природа ХС –электрическая. Т. к. связь образуется за счет валентных электронов. Механизм образования связи – квантово-механический. Расчеты показали, что связь образуется за счет перекрывания эл. облаков и образования общей эл. плотности между атомами. Типы химической связи определяются разностью в значениях ЭО связанных атомов: ΔЭО = 0 – ковалентная неполярная; 0<ΔЭО<2 – ковалентная полярная; ΔЭО>2 – ионная. Ковалентная связь характеризуется энергией Е, длиной l, кратностью k, полярностью, насыщаемостью, направленностью. *Энергия связи* – это энергия, которая выделяется при образовании 1 моль связи или поглощается при разрыве 1 моль связи. Чем больше энергия, тем прочнее связь. *Длина связи* – расстояние между ядами атомов в молекуле. *Кратность* – число общих электронных пар. Полярность связи определяется смещением ОЭП к одному из атомов. Количественно полярность выражается через дипольный момент m ( m = |q|∙l ). Чем больше m, тем полярнее связь. *Насыщаемость* – способность атома соединяться с др. атомом определенным числом связей, которое определяется числом валентных электронов. *Направленность* определяется величиной угла между направлениями связей в пространстве. Существуют два вида образования связи: обменный и донорно-акцепторный. *Ионная* связь, в отличие от ковалентной, является ненаправленной и ненасыщаемой. Ненаправленность ионной связи заключается в том, что каждый ион создает вокруг себя электрическое поле, силовые линии которого направлены во все стороны от него, поэтому любой положительный ион притягивает к себе множество отрицательных ионов, образуя кристалл. Никогда нельзя определить направление ионной связи: она действует сразу во всех направлениях. Например, в кристалле NaCl каждый ион натрия окружен 8-ю ионами хлора, и каждый ион хлора окружен 8-ю ионами натрия.

Особыми типами связей является *водородная и металлическая* связи. *Водородная связь* осуществляется между положительно поляризованным атомом водорода одной молекулы и отрицательно поляризованным атомом другой молекулы: Х – Н ∙∙∙ Х –, где Х – атом F, O, N, реже Cl, S. Возникновение ВС обусловлено тем, что у атома водорода имеется только один электрон, который при образовании ковалентной связи с сильно электроотрицательным элементом смещается в сторону этого элемента. На атоме водорода возникает эффективный положительный заряд, что в сочетании с отсутствием внутренних электронных слоев позволяет другому атому сближаться до расстояний, близких к длинам атомных связей. Наличие ВС влияет на физические и химические свойства веществ. В частности, аномально высокие температуры плавления и кипения. С повышением температуры число ВС сокращается.

*Металлическая связь* – особый тип химической связи, напоминающей как ионную, так и ков. полярную связи. В основе образования МС лежит возникновение «электронного газа». Небольшая часть атомов (3-5%) теряют свои валентные электроны (обычно с s-подуровня). Облака свободных электронов перекрываются и образуют одно электронное облако, занимающее весь объем кристалла. «Электронный газ», заряженный в целом отрицательно, удерживает в кристалле катионы металлов. Этот тип связи встречается во всех металлах, а также в некоторых карбидах.

Вид связи определяется формой перекрывающихся облаков и характером их перекрывания: σ-связь образуется, если области перекрывания лежат на линии, соединяющей центры атомов; π-связь образуется, если область перекрывания находится выше и ниже линии связи; δ-связь образуется при перекрывании двух d-облаков в 4-ех точках пространства.

### Классификация химических реакций по различным оценкам. Типы химических реакций: соединения, разложения, замещения, обмена. Тепловой эффект химической реакции. Термохимические уравнения.

*Химическая реакция* – процесс, при котором из одних веществ получаются другие. В общем виде уравнение химической реакции можно записать следующим образом:

а1А1 + а2А2 +… → b1В1 + b2В2 +…

Здесь, А1, А2 называются реагентами, В1, В2 – продуктами, а числа а1, а2, b1, b2 – стехиометрическими коэффициентами. Химические реакции классифицируются различными способами. При этом классификации делится на феноменологические, когда за основу берется некий наблюдаемый параметр, и по механизму реакции.

Феноменологические классификации

1.По виду взаимодействия:

а) разложения 2H2O2 → 2H2O + O2

б) соединения H2 + I2 → 2HI

в) замещения Fe + CuCl2 → FeCl2 + Cu

г) обмена Na2SO4 + BaCl2 → 2NaCl + BaSO4

2. По изменению СО участвующих в реакции веществ:

а) ОВР 2HgO → 2Hg + O2

б) без изменения СО HgO + 2HCl → HgCl2 + H2O

3. По полноте протекания процесса:

а) необратимые 2H2О2 →2H2O + O2

б) обратимые 3H2 + N2 == 2NH3

4. По тепловому эффекту:

а) экзотермические P2O3 + 3H2O → 2H3PO4 + Q

б) эндотермические N2 + O2 → 2NO – Q

### Окислительно-восстановительные процессы. Степень окисления элемента. Окисление и восстановление как процессы присоединения и отдачи электронов. Практическое использование окислительно-восстановительных процессов.

Все химические реакции можно разделить на 2 группы. К первой из них относятся реакции, протекающие без изменения степени окисления атомов элементов, входящих в состав реагирующих веществ. Ко второй группе относятся реакции, идущие с изменением степени окисления атомов реагирующих веществ. Такие реакции носят название *окислительно-восстановительных реакций.* ОВР – самые распространенные и играют большую роль в природе и технике. Окислением называется процесс отдачи электронов атомом, молекулой или ионом. При окислении степень окисления повышается. Восстановлением называется процесс присоединения электронов атомом, молекулой или ионом. При восстановлении степень СО понижается. Атомы, молекулы или ионы, отдающие электроны называются восстановителями. Во время реакции они окисляются. Атомы, молекулы или ионы, присоединяющие электроны, называются окислителями. Во время реакции они восстановляются. Восстановители и окислители могут быть как простыми веществами, так и сложными. Металлы содержат на ВЭУ 1 – 2 электрона. Поэтому в химических реакциях оно отдают валентные электроны, т.е. окисляются и проявляют восстановительные свойства. В периодах с повышением порядкового номера восстановительные свойства понижаются, а окислительные – возрастают. У элементов главных подгрупп окислительные свойства ослабевают и усиливаются восстановительные с ростом порядкового номера. Элементы побочных подгрупп имеют металлический характер, поэтому проявляют восстановительные свойства. Неметаллы могут быть как окислителями, так и восстановителями. Важнейшими восстановителями являются: металлы, водород, углерод, оксид углерода (II), сероводород, оксид серы (IV), сернистая кислота и ее соли, галогенводородные кислоты, хлорид олова (II), сульфат железа (II), сульфат марганца (II), сульфат хрома (III), азотистая кислота, аммиак, гидразин, оксид азота (II), фосфористая кислота, альдегиды, спирты, муравьиная и щавелевая кислоты, глюкоза, катод при электролизе. Важнейшие окислители – галогены, перманганат калия, манганат калия, оксид марганца (IV), азотная кислота, кислород, озон, пероксид водорода, концентрированная серная кислота, оксиды меди (II), серебра (I), свинца (IV), хлорид железа (III), гипохлориты, хлораты и перхлораты, «царская водка», анод при электролизе.

ОВР классифицируются по нескольким признакам:

1. По числу элементов, атомы которых меняют СО:
2. 1 элемент: KClO3  KCl + KClO4
3. 2 элемента: CuS + O2  CuO + SO2
4. 3 элемента: FeS + O2  Fe2O3 + SO2
5. По принадлежности атомов окислителя и восстановителя одному или нескольким элементам:
6. в одном веществе: NH4NO3  N2O + H2O
7. в разных веществах: H2S + HNO3  H2SO4 + NO2 + H2O
8. По способу изменения СО одного элемента:

1) Диспропорционирования: Эy Эx  Эz

KClO3  KCl + KClO4 Cl-1  Cl+5  Cl+7

2) компропорционирования: Эy  Эx  Эz

NH3 + NO2  N2 + H2O N-3  N0  N+4

### Представление о скорости химических реакций. Зависимость скорости от природы и концентрации реагирующих веществ, температуры. Катализ и катализаторы.

Под *скоростью химической реакции* понимают изменение концентрации одного из реагирующих веществ в единицу времени. Рассмотрим в общем виде скорость реакции, протекающей по уравнению:

A + B → C + D.

По мере расхода вещества А скорость реакции уменьшается. Отсюда следует, что скорость реакции может быть определена лишь для некоторого промежутка времени. Так как, концентрация вещества А в момент времени t1 измеряется величиной с1, а в момент времени t2 – величиной с2, то за время Δt= t2 - t1 концентрация изменится на Δс= с2 - с1:



Обычно скорость измеряется в моль/л·с.

Поскольку скорость все время изменяется, то в химической кинетике рассматривают только истинную скорость, т.е. скорость в данный момент времени. При рассмотрении скорости необходимо различать реакции, протекающие в гомогенной и гетерогенной системе. *Гомогенной* системой называется система, состоящая из одной фазы. *Гетерогенная* система состоит из нескольких фаз. *Фазой* называется часть системы, отделенная от других ее частей поверхностью раздела, при переходе через которую свойства изменяются скачком. Если реакция идет в гомогенной системе, то она идет во всем объеме этой системы. Если реакция протекает в гетерогенной системе, то она может идти только на поверхность раздела. В связи с этим скорость определяется различно. Скорость гомогенной реакции определяется количеством вещества, вступающего в реакцию или образующегося при реакции в единицу времени в единице объема:



Скорость гетерогенной реакции определяется количеством вещества, вступившего в реакцию или образовавшегося в результате реакции за единицу времени на единице поверхности фазы:



Скорость химической реакции зависит от природы реагирующих веществ и условий протекания реакции, важнейшими из которых являются концентрация, температура и присутствие катализатора. Чтобы осуществить химическое взаимодействие, необходимо, чтобы вещества А и В столкнулись. Чем больше столкновений, тем быстрее идет реакция. Число столкновений тем выше, чем больше концентрация. Следовательно, скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ. Для реакции A +B = C + D этот закон выразится уравнением:

V = k∙c[A]∙c[D].

Этот закон химической кинетики назван законом «Действующих масс». Константа скорости k зависит от природы реагирующих веществ и температуры, но не зависит от концентрации! Зависимость скорости реакции от температуры отражается правилом Вант-Гоффа: *при повышении температуры на каждые 10 градусов скорость большинства химических реакций увеличивается в 2-4 раза:*



Правило Вант-Гоффа является приближенным и применимо лишь для ориентировочной оценки влияния температуры на скорость реакции. Изменение скорости под действием температуры связано с тем, что неактивные молекулы превращаются в активные, обладающие энергией для осуществления данной реакции. Эта энергия называется *энергией активации*.

Другой способ регулирования скорости – применение катализаторов. *Катализаторы* – вещества, которые ускоряют химическую реакцию путем многократного участия в промежуточном химическом взаимодействии с реагентами, но после каждого цикла восстанавливающие свой химический состав. Различают положительные катализаторы, которые ускоряют реакцию, и отрицательные катализаторы (ингибиторы), замедляющие ее. Ускоряющее действие катализаторов заключается в уменьшении энергии активации. Различают два вида катализа: гетерогенный (1) – катализатор и реагирующие вещества находятся в разных фазах, и гомогенный (2) – катализатор и вещества находятся в одной фазе:

1. MnO2 + 4HCl → MnCl2 + Cl2 + 2H2O

2. 2NO + O2 → 2NO2

2NO2 + 2SO2 → 2SO2 + 2NO.

### Обратимость химических реакций. Химическое равновесие и условия, которые влияют на смещение химического равновесия.

*Химическая реакция* – процесс, при котором из одних веществ получаются другие. Как известно, по признаку процесса различают несколько типов реакций: разложения, замещения и т. д. По характеру обратимости реакции делятся на обратимые и необратимые. Реакции, протекающие в одном направлении и приводящие к полному превращению исходных веществ в продукты реакции, называются *необратимыми:*

K2CO3 + 2HCl → 2KCl + CO2 + H2O.

*Обратимыми* называются реакции, которые одновременно идут в двух взаимно противоположных направлениях: слева направо – прямая, справа налево – обратная. Обе реакции идут с определенной скоростью. В ходе обратимой реакции концентрация исходных веществ уменьшается, а концентрация продуктов реакции увеличивается. Соответственно скорость прямой реакции будет уменьшаться, а обратной – увеличиваться до тех пор, пока эти скорости не станут равными. Состояние системы, при котором скорость прямой реакции равна скорости обратной, называется *химическим равновесием.* При состоянии химического равновесия реакция не прекращается, а обе реакции идут с равными скоростями

Выразим скорости прямой и обратной реакций:



К – константа химического равновесия.

Полученное уравнение выражает закон “Действующих масс” для химического равновесия. *При установившемся химическом равновесии отношение произведения концентраций продуктов реакции к произведению концентраций исходных веществ есть величина постоянная при определенных условиях.* Физический смысл константы химического равновесия состоит в том, что она показывает во сколько раз прямая реакция идет быстрее обратной. Если K>1, то преобладает прямая реакция, если K<1 – обратная. Это положение дает возможность не только определить направление реакции, но и регулировать любой химический процесс, смещая его в ту или иную сторону.

При изменении температуры, давления или концентрации регентов равновесие может сместиться. Изменения, происходящие в системе в результате внешних воздействий, определяются принципом «подвижного равновесия» или принципом Ле-Шателье:

*Внешние воздействия на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, приводят к смещению этого равновесия в направлении, при котором ослабевает эффект произведенного воздействия.*

**[c]:** при увеличении концентрации одного из реагирующих веществ равновесие сместится в сторону расхода вводимого вещества, при уменьшении концентрации равновесие сместится в сторону образования этого вещества.

**[t]:** при повышении температуры равновесие сместится в стороны эндотермической реакции, при понижении – в сторону экзотермической реакции.

**[p]:** при увеличении давления равновесие сместится в сторону уменьшения газообразных веществ, при уменьшении – в сторону увеличения газообразных веществ. Если реакция протекает без изменения числа молекул газообразного вещества, то давление не влияет на химическое равновесие.

### Растворы. Растворимость веществ. Зависимость растворимости от их природы, температуры и давления. Массовая доля растворенного вещества в растворе.

*Раствором* называют гомогенную систему переменного состава, состоящую из двух и более компонентов. Каждый из компонентов раствора равномерно распределен в массе другого в виде молекул, атомов или ионов. Растворы бывают газообразные, жидкие и твердые. Практически наиболее важны жидкие растворы. Условно компоненты раствора делятся на *растворенные вещества* и *растворитель*. Если раствор образуется при смешивании компонентов одинакового агрегатного состояния, растворителем считается компонент, которого в растворе больше. В остальных случаях растворителем является тот компонент, агрегатное состояние которого не меняется при образовании раствора. При растворении происходит взаимодействие растворенного вещества и растворителя, называемое *сольватацией*, в случае водных растворов – *гидратацией*. Растворение в жидкостях газов и жидкостей сопровождается обычно выделением теплоты (ΔH<0); растворение твердых веществ в большинстве случаев – процесс эндотермический (ΔH>0). Энтропия при растворений твердых веществ, как правило, увеличивается (ΔS>0), газов – уменьшается (ΔS<0).

*Растворимостью* называется способность вещества растворяться в том или ином растворителе. *Мерой растворимости вещества* приданных условиях является содержание его в насыщенном растворе. Раствор называется *насыщенным*, если он находится в равновесии с растворяемым веществом (ΔG=0), т.е. в насыщенном растворе содержится предельное при данных условиях количество растворенного вещества. Раствор, содержащий вещества больше, чем это определяется его растворимостью, - *пересыщенный*, раствор, содержащий вещества меньше, чем это определяется его растворимостью, - *ненасыщенный.* На практике растворимость твердых веществ часто выражают величиной, называемой *коэффициентом растворимости*, который показывает массу безводного вещества, насыщающую 100 г растворителя при данной температуре. Растворимость вещества зависит от природы растворяемого вещества и растворителя, их агрегатного состояния, наличия в растворе посторонних веществ, температуры, а в случае газообразного растворяемого вещества – и от давления. Согласно правилу *«подобное растворяется в подобном»*, ионные соединения и молекулярные с полярным типом связи лучше растворяются в полярных растворителях, неполярные вещества – в неполярных растворителях. При повышении температуры растворимость газов обычно уменьшается. Растворимость твердых веществ меняется по-разному, что определяется знаком теплового эффекта процесса растворения: растворение большинства твердых веществ – процесс эндотермический (ΔH>0), поэтому с повышением температуры растворимость их увеличивается. Влияние давления на растворимость газов в жидкостях выражает **закон Генри**:

|  |  |
| --- | --- |
| **Растворимость газа при постоянной температуре прямо пропорционально его парциальному давлению над раствором:**  ***x = k∙p*** |  |

где *x –* молярная доля растворенного вещества в насыщенном растворе; *k –* коэффициент пропорциональности, называемый *константой (коэффициентом) Генри*; *р* – парциальное давление.

Закон Генри справедлив для случая сравнительно разбавленных растворов, невысоких давлений и отсутствия химического взаимодействия между молекулами растворяемого газа и растворителя.

Присутствие посторонних веществ, как правило, уменьшает растворимость данного вещества. Уменьшение растворимости веществ в присутствии солей называется *высаливанием.* Растворимость малорастворимых электролитов уменьшается при введении в насыщенный раствор одноименных ионов.

На практике состав растворов выражают с помощью следующих величин: безразмерных – массовая и молярная доли и размерных – молярная концентрация вещества, молярная концентрация вещества эквивалента, моляльность и массовая концентрация вещества.

*Массовая доля растворенного вещества w –* отношение массы растворенного вещества m1 к общей массе m:



Массовая доля выражается в процентах и в долях единицы.

*Молярная доля i-го компонента раствора xi –* отношение количества вещества данного компонента к общему количеству вещества раствора. Для бинарного раствора:



Молярная доля также выражается в процентах и в долях единицы.

*Моляльность раствора b(X) –* отношение количества растворенного вещества Х к массе растворителя m:



Моляльность выражается в моль/кг**.**

*Молярная концентрация вещества* в растворе частиц Х с(Х) – отношение количества вещества к объему раствора:



Молярная концентрация выражается в моль/л.

*Молярная концентрация вещества эквивалента (1/z\*)X* в раствореc[*(1/z\*)X*] – отношение количества растворенного вещества эквивалента (1/z\*)Xк объему раствора:



Она выражается в моль/л.

*Массовая концентрация вещества Х* в растворе *Т(Х)* – отношение массы растворенного вещества Х к объему раствора:



Массовая концентрация выражается в г/л.

### Электролиты и неэлектролиты. Электролитическая диссоциация. Сильные и слабые электролиты. Химические свойства кислот, оснований и солей в свете теории электролитической диссоциации. Реакции ионного обмена и условия их необратимости.

Взаимодействие с растворителем растворенного вещества может вызвать распад последнего на ионы. Распад растворенного вещества на ионы под действием молекул растворителя называется  *электролитической диссоциацией* или *ионизацией* веществ в растворах.

Возможность и степень распада растворенного вещества на ионы определяется природой растворенного вещества и растворителя. Электролитической диссоциации подвергаются ионные соединения и молекулярные соединения с полярным типом связи в полярных растворителях. Вода относится к наиболее сильноионизирующим растворителям.

Вещества, распадающиеся в растворах или расплавах на положительно заряженные (*катионы)* и отрицательно заряженные (*анионы)* ионы, называются *электролитами*. Электролитами являются кислоты, основания, соли.

Ионы в растворе сольватированы (гидратированы), т.е. окружены оболочкой из молекул растворителя. Катионы К связаны с молекулами воды гидратной оболочки донорно-акцепторной связью и являются акцепторами электронных пар; доноры – атомы кислорода Н2О.

Анионы А – связаны с молекулами Н2О либо кулоновскими силами, либо водородной связью, при образовании которой они – доноры электронных пар. Схематически гидратную оболочку ионов можно изобразить следующим образом:



Обычно пользуются упрощенными уравнениями электролитической диссоциации, в которых гидратная оболочка ионов не указывается.

По *степени диссоциации* *α* в растворах электролиты подразделяют на сильные и слабые:



Степень диссоциации выражают в долях единицы или процентах. Электролиты, у которых α<1, относятся к *слабым, у сильных* электролитов α = 1.

К сильным электролитам в водных растворах принадлежат почти все соли, многие неорганические кислоты, гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов.

Сильные электролиты в водных растворах распадаются на ионы полностью. Их истинная степень диссоциации не зависит от концентрации раствора.

Диссоциация слабых электролитов - обратимый процесс. Для диссоциации слабого бинарного электролита КА



на основании ЗДМ справедливо соотношение:



Константу равновесие К в данном случае называют *константой ионизации.*

Согласно закону разбавления Оствальда, константа диссоциации бинарного электролита связана со степенью диссоциации соотношением:



Это уравнение выражает зависимость степени диссоциации от концентрации раствора. Если α<<1, то



Иными словами, закон Оствальда гласит: ***с уменьшением концентрации раствора степень диссоциации слабого электролита увеличивается.*** В соответствии с принципом Ле-Шателье введение в раствор слабого электролита одноименных ионов уменьшает степень его диссоциации. При уменьшении концентрации одного из ионов диссоциация слабого электролита усиливается.

Вода является очень слабым амфотерным электролитом: К = 1,8·10-16 . В воде и разбавленных водных растворах электролитов значения концентрации и активности практически совпадают, а с(Н2О) практически постоянна. Поэтому можно считать постоянным ионное произведение воды (произведение концентраций водородных ионов и гидроксид-ионов при данной температуре для воды и разбавленных водных растворов) KW(KH2O): KW = K∙c(H2O) = c(H+)∙c(OH-). При 25°С Kw = 10ˉ14 моль² /л². При увеличении температуры Kw значительно возрастает. В любом растворе одновременно присутствуют Н+ и ОН– ионы. Кислотность и щелочность среды обычно характеризуют концентрацией водородных ионов или *водородным показателем* рН. Он равен десятичному логарифму концентрации водородных ионов, взятому с обратным знаком: pH = - lgc(H ). Значение рН может быть больше 14 и быть отрицательным. Приближенно реакцию среды определяют с помощью специальных реактивов – индикаторов.

### Оксиды. Классификация оксидов. Способы получения и свойства оксидов. Понятие об амфотерности.

*Оксидами называются сложные вещества, в состав молекул которых входят атомы кислорода и какого-нибудь другого элемента.*

Оксиды могут быть получены как при непосредственном взаимодействии кислорода с другим элементом, так и косвенным путем (например, при разложении солей, кислот, оснований). В обычных условиях оксиды бывают в твердом, жидком и газообразном состоянии.

В зависимости от того, будет этим другим элементом металл или неметалл, оксиды делятся на основные и кислотные.

*Основными оксидами называются такие оксиды металлов, которым соответствуют гидраты, относящиеся к классу оснований.*

Если в качестве второго элемента будет неметалл или металл, проявляющий высшую валентность, то такие оксиды будут кислотными. *Кислотными оксидами (ангидридами кислот) называются такие оксиды, которым соответствуют гидраты, относящиеся к классу кислот.*

Особую группу составляют амфотерные окисиды. *Амфотерными оксидами называются оксиды, которые взаимодействуют как с кислотами, так и с основаниями, образуя соли.*

H2O + ZnCl2 ← 2HCl + ZnO + 2NaOH + 2H2O → Na2[Zn(OH)4] + H2

По химическим свойствам оксиды делятся на солеобразующие и несолеобразующие.

*Солеобразующие оксиды – оксиды, которые в результате реакций образуют соли.*

CuO + 2HCl → CuCl2 + H2O;

CuO + SO3 → CuSO4

*Несолеобразующие оксиды солей не образуют!*

Элементы, обладающие постоянной СО, образуют оксиды одной из перечисленных групп. Элементы, проявляющие переменную СО могут образовывать различные оксиды. Как правило, в низшей степени окисления элемент образует основный оксид, в переходной СО – амфотерный, в высшей – кислотный.

|  |  |
| --- | --- |
| Основные   1. Na2O + H2O → 2NaOH 2. Na2O + SO3 → Na2SO4 3. CuO + H2SO4 → CuSO4 + H2O | Кислотные   1. SO3 + H2O → H2SO4 2. CO2 + CaO → CaCO3 3. CO2 + Ba(OH)2 → BaCO2 + H2O |

### Основания. Щелочи и нерастворимые основания. Способы получения и химические свойства.

*Основаниями называются сложные вещества, молекулы которых состоят из атома металла и одной или нескольких гидроксильных групп.*

Число гидроксильных групп в молекуле основания зависит от степени скисления металла и равно ее абсолютной величине.

Все основания – твердые вещества, имеющие различную окраску. Основания щелочных и щелочноземельных металлов хорошо растворимы в воде и называются *щелочами.* Остальные основания плохо растворяются в воде.

Химические свойства оснований обусловливаются отношением их к кислотам, ангидридам кислот и солям.

1. CO2 + Ba(OH)2 → BaCO3 + H2O
2. 2KOH + H2SO4 → K2SO4 + 2H2O

Реакция взаимодействия основания с кислотой называется *реакцией нейтрализации*, т.к. после ее окончания среда должна стать нейтральной.

1. 2NaOH + CuSO4 → Cu(OH)2 + Na2SO4.

### Кислоты. Классификация кислот. Способы получения и общие химические свойства.

*Кислотами называются сложные вещества, в состав молекул которых входят атомы водорода, способные замещаться или обмениваться на металл.*

По числу атомов водорода, способных к отщеплению в водном растворе, кислоты делят на *одноосновные, двухосновные* и *трехосновные.*

По составу кислоты делятся на *бескислородные* и *кислородсодержащие*.

Получение кислот:

1. Бескислородные кислоты могут быть получены при непосредственном взаимодействии неметалла с водородом:

H2 + S → H2S

1. Кислородсодержащие кислоты нередко могут быть получены при растворении кислотных оксидов в воде:

SO3 + H2O → H2SO4

1. Как бескислородные, так и кислородсодержащие кислоты можно получить по реакции обмена между солями и другими кислотами:

BaBr2 + H2SO4 → BaSO4 + 2HBr

CuSO4 + H2S → H2SO4 + CuS

1. В некоторых случаях для получения кислот могут быть использованы ОВ процессы:

3P + 5HNO3 + 2H2O → 3H3PO4 + 5NO

Химические свойства кислот обусловлены отношением их к основаниям, металлам, солям и основным оксидам.

1. CuO + H2SO4 → CuSO4 + H2O
2. 2KOH + H2SO4 → K2SO4 + 2H2O
3. Zn + 2HCl → ZnCl2 + H2
4. CuCl2 + H2SO4 → CuSO4 + 2HCl

### Соли. Состав солей и их названия. Получение и химические свойства солей. Гидролиз солей.

*Солями называются сложные вещества, молекулы которых состоят из атомов металлов и кислотных остатков.*

Соль представляет собой продукт полного или частичного замещения атомов водорода кислоты металлом. Отсюда различают следующие группы солей:

1. *Средние соли* – все атомы водорода в кислоте замещены на металл.
2. *Кислые соли* – не все атомы водорода в кислоте замещены на металл. Разумеется, кислые соли могут образовывать только двухосновные или трехосновные кислоты.
3. *Двойные соли* – атомы водорода кислоты замещены не одним, а несколькими металлами.
4. *Основные соли* – продукт неполного или частичного замещения гидроксильных групп оснований кислотными остатками.
5. *Смешанные соли* – в них содержится один катион и два разных аниона.

Соли тесно связаны со всеми остальными классами неорганических соединений и могут быть получены практически из любого класса. Соли бескислородных кислот, кроме того, могут быть получены при непосредственном взаимодействии металла с неметаллом.

Химические свойства:

1. 2NaCl + H2SO4 → Na2SO4 + 2HCl
2. Ba(OH)2 + CuSO4 → BaSO4 + Cu(OH)2
3. NaCl + AgNO3 → AgCl + NaNO3
4. Fe + CuSO4 → FeSO4 + Cu

Обменная реакция между водой и соединением называется его *гидролизом*. Гидролиз солей представляет собой реакцию, обратную реакции нейтрализации слабых кислот (оснований) сильными основаниями (кислотами) или слабых кислот слабыми основаниями. *Гидролизу по аниону* подвергаются соли, образованные катионом сильного основания и анионом слабой кислоты. Создается щелочная среда.

Na2SO3 → 2Na+ + SO32-

Na+ + HOH → реакция не идет

SO32- + HOH ↔ HSO3- + OH-

HSO3- + HOH ↔ H2SO3 + OH-

Na2SO3 + HOH ↔ NaHSO3 + NaOH

NaHSO3 + HOH ↔ H2SO3 + NaOH

*Гидролизу по катиону* подвергаются соли, образованные катионом слабого основания и анионом сильной кислоты. Создается кислая среда.

CuCl2 → Cu2+ + 2Cl-

Cl- + HOH → реакция не идет

Cu2+ + HOH ↔ CuOH+ + H+

CuCl2 + HOH ↔ CuOHCl + HCl

Гидролизом по второй ступени при обычных условиях можно пренебречь.

*Гидролизу по катиону и аниону* подвергаются соли, образованные катионом слабого основания и анионом слабой кислоты. Реакция среды зависит от соотношения констант диссоциации образующихся кислот и оснований.

CuF2 → Cu2+ + 2F-

Cu2+ + HOH ↔ CuOH+ + H+

F- + HOH ↔ HF + OH-

Cu2+ + F- + HOH ↔ CuOH+ + HF

CuF2 + HOH ↔ CuOHF + HF

Гидролиз в данном случае протекает довольно интенсивно. Если кислота и основание, образующие соль, не только являются слабыми электролитами, но и малорастворимы или неустойчивы и разлагаются с образованием газообразных продуктов, гидролиз таких солей в ряде случаев протекает практически необратимо:

Al2S3 + 6H2O → 2Al(OH)3↓+ 3H2S↑

Количественно гидролиз соли характеризуется *степенью гидролиза*:



Для гидролиза по аниону в общем виде А– + НОН ↔ НА + ОН– , согласно закону действующих масс, приближенно справедливо

.



Используя соотношение , получаем



.



Для гидролиза по катиону К+ + НОН ↔ КОН + Н+ аналогично

.



Для гидролиза по катиону и аниону К+ + А– + НОН ↔ КОН + НА



В соответствии с принципом Ле Шателье гидролиз по катиону (аниону) усиливается при добавлении к раствору соли основания (кислоты).

### Взаимосвязь между различными классами неорганических соединений.

1. *Металл соль:*

2Na + Cl2 → 2NaCl (t);

1. *Соль металл:*

NiSO4 + 2H2O → Ni + O2 + H2 + H2SO4 (электролиз);

2AgNO3 → 2Ag + 2NO2 + O2 (t);

1. *Неметалл соль:*

2Na + Cl2 → 2NaCl (t);

1. *Соль неметалл:*

SiCl4 + 2Zn → Si + 2ZnCl2;

1. *Металл оксид металла:*

2Mg + O2 → 2MgO;

1. *Оксид металла  металл:*

2Fe2O3 + 3C → 4Fe + 3CO2 (t);

1. *Неметалл оксид неметалла:*

4Р + 5О2 → 2Р2О5;

1. *Оксид неметалла неметалл:*

SiO2 + 2Mg → Si + 2MgO (t);

1. *Оксид металла соль:*

CuO + 2HCl → CuCl2 + H2O;

1. *Соль оксид металла:*

СаСО3 → СаО + СО2 (t);

1. *Оксид неметалласоль:*

СО2 + 2NaOH → Na2CO3 + H2O;

1. *Соль оксид неметалла:*

СаСО3 → СаО + СО2 (t);

1. *Оксид металла основание:*

CaO + H2O → Ca(OH)2;

1. *Основание оксид металла:*

Cu(OH)2 → CuO + H2O (t);

1. *Оксид неметалла кислота:*

SO3 + H2O → H2SO4;

1. *Кислота оксид неметалла:*

H2SO3 → SO2 + H2O (t);

1. *Основание  соль:*

NaOH + HCl → NaCl + H2O;

1. *Соль основание:*

СuSO4 + NaOH → Cu(OH)2 + Na2SO4;

1. *Соль кислота:*

NaCl + H2SO4 → HCl + NaHSO4 (t);

1. *Кислота соль:*

NaOH + HCl → NaCl + H2O.

### Металлы, их размещение в периодической системе. Физические и химические свойства. Основные способы промышленного получения металлов. Электрохимические способы получения металлов. Электрохимический ряд напряжений металлов. Понятие о коррозии на примере ржавления железа. Значение металлов в народном хозяйстве.

В настоящее время известно 109 элементов, большинство из которых как по физическим, так и по химическим свойствам являются металлами. В природе металлы встречаются как в свободном виде, так и в виде соединений. В свободном виде существуют химически менее активные, трудно окисляющиеся кислородом металлы: платина, золото, серебро, ртуть, медь и др. все металлы, за исключением ртути, при обычных условиях твердые вещества с характерным блеском, хорошо проводят электрический ток и тепло. Большинство металлов может коваться, тянуться и прокатываться. По цвету, все металлы условно подразделяются на две группы: черные и цветные. По плотности различают металлы легкие (ρ<5) и тяжелые (ρ>5). Примером легких металлов служат калий, натрий, кальций, алюминий и др. К тяжелым металлам относятся осмий, олово, свинец, никель, ртуть, золото, платина и т.д. Температура плавления металлов также различна: от 38.9° (ртуть) до 3380° (вольфрам). Металлы могут отличаться и по твердости: самыми мягкими металлами являются натрий и калий (режутся ножом), а самыми твердыми – никель, вольфрам, хром (последний режет стекло). Тепло и электричество различные металлы проводят неодинаково: лучшим проводником электричества является серебро, худшим – ртуть.

В расплавленном состоянии металлы могут распределяться друг в друге, образуя сплавы. Большинство расплавленных металлов могут смешиваться друг с другом в неограниченных количествах. При смешивании расплавленных металлов происходит либо простое растворение расплавов одного металла в другом, либо металлы вступают в химическое соединение. Чаше всего сплавы представляют собой смеси свободных металлов с их химическими соединениями. В состав сплавов могут входить также и неметаллы (чугун – сплав железа с углеродом). Свойства металлов существенно отличаются от свойств составляющих их элементов.

Известно, что у металлов на ВЭУ имеется 1-3 валентных электрона. Поэтому они сравнительно легко отдают свои электроны неметаллам, у которых на ВЭУ 5-7 электронов. Так, металлы непосредственно реагируют с галогенами. Большинство Ме хорошо реагируют с кислородом (исключая золото, платину, серебро), образуя оксиды и пероксиды; взаимодействуют с серой с образованием сульфидов. Щелочные и щелочноземельные металлы легко реагируют с водой с образованием растворимых в ней щелочей. Ме средней активности реагируют с водой только при нагревании. Малоактивные Ме с водой вообще не реагируют. Большинство металлов растворяется в кислотах. Однако химическая активность различных металлов различна. Она определяется легкостью атомов металла отдавать валентные электроны. По своей активности все металлы расположены в определенной последовательности, образуя ряд активности или *ряд стандартных электродных потенциалов:*

Li, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, **H**, Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au.

В этом ряду каждый предыдущий металл вытесняет из соединений все последующие металлы.

*Электролиз –* ОВ процесс, протекающий при прохождении постоянного электрического тока через расплав или раствор электролита. *Анодом* называется положительный электрод, на нем происходит окисление; *катодом* называется отрицательный электрод, на нем происходит восстановление. При электролизе расплава происходит распределение ионов соли в анодном и катодном пространстве. Ион металла восстанавливается до металла, а кислотный остаток бескислородной кислоты окисляется до соответствующего газа или элемента. Электролиз растворов солей более сложен из-за возможности участия в электродных процессах молекул воды. **На катоде:** 1) ионы металлов от лития до алюминия не восстанавливаются, но идет процесс восстановления водорода из воды, 2) ионы металлов от алюминия до водорода восстанавливаются до металлов вместе с восстановлением водорода из воды, 3) ионы металлов от висмута до золота восстанавливаются до металлов. **На аноде:** 1) анионы бескислородных кислот окисляются до соответствующих элементов, 2) при электролизе солей кислородсодержащих кислот происходит окисление не кислотных остатков, а воды с выделением кислорода, 3) в щелочных растворах происходит окисление гидроксид-ионов до кислорода и воды, 4) при использовании растворимых анодов, на них образуются катионы металла, из которого сделан анод.

Основные промышленные способы получения металлов:

1. Пирометаллургический:
2. коксотермия Fe2O3 + 3CO → 2Fe + 3CO2

Fe(CO)3 → Fe + 5CO

1. алюмотермия Fe2O3 + 2Al → 2Fe + Al2O3
2. магнийтермия TiO2 + 2Mg → Ti + 2MgO
3. водородотермия CuO + H2 → Cu + H2O
4. Электрохимический:
5. электролиз расплавов: NiCl2 → Ni + Cl2
6. электролиз растворов: MgSO4 + 2H2O → Mg + O2 + H2 + H2SO4
7. Гидрометаллургический:

Cu + 2H2SO4 → CuSO4 + SO2 + 2H2O

CuSO4 + Fe → Cu + FeSO4.

### Щелочные металлы, их характеристика на основе размещения в периодической системе и строении атомов. Соединения натрия и калия в природе, их использование. Калийные удобрения.

К элементам группы 1А относятся литий, натрий, калий, рубидий, цезий, франций. Все металлы серебристого цвета, кроме цезия (желтый). Относятся к легким металлам. Очень мягкие – режутся ножом. Все щелочные металлы сильные восстановители. Реакционная способность возрастает в ряду литий – цезий. Самым активным является цезий, т. к. у него самый низкий потенциал ионизации. Щелочные металлы энергично реагируют с большинством неметаллов, разлагают воду, бурно реагируют с растворами кислот. Комплексообразование для щелочных металлов не характерно. В природе в свободном виде не встречаются ввиду их чрезвычайной активности. Литий существенно отличается от остальных элементов группы: он не имеет р-орбиталей. По ряду свойств он ближе к магнию, чем к щелочным металлам. Наиболее промышленно важные металлы – это калий и натрий. Основные природные соединения этих металлов – поваренная соль (NaCl), мирабилит (Na2SO4·10H2O), сильвинит (NaCl·KCl), сильвин (KCl), ортоклаз (K[AlSiO3]), карналлит (KCl·MgCl2·6H2O). Основные способы получения – электролиз расплавов их солей в смеси с KCl, CaCl2 (натрий) и NaCl (калий). Применяется также восстановление их оксидов, хлоридов, карбонатов алюминием, кремнием, кальцием, магнием при нагревании в вакууме:

6KCl + 4CaO + 2Al(Si) → 6K + 3CaCl2 + CaO·Al2O3(CaO·SiO2)

Химические свойства:

1. С простыми веществами:

1. 2Э + H2 →2ЭH
2. 2Э + Hal2 → 2ЭHal
3. 2Э + O2 → Э2O2 (Li2O)
4. 2Э + S → Э2S
5. 6Э + N2 → 2Э3N t
6. 3Э + P → Э3P.

2. Со сложными веществами:

1. 2Э + 2HCl(p) → 2ЭCl + H2
2. 2Э + 2H2O → 2ЭOH + H2
3. 2Э + H2SO2 → Э2SO2 + H2
4. 8Э + 10HNO3 → 8ЭNO3 + NH4NO3 + 3H2O.

Щелочные металлы и их соединения – важнейшие компоненты различных химических производств. Они используются в металлотермическом производстве различных металлов, таких как Ti, Zr, Nb, Ta. Соединения натрия и калия находят применение в мыловарении (Na2CO3), производстве стекла (Na2CO3, K2CO3, Na2SO4, Li2O), используются для отбелки и дезинфекции (Na2O2), в качестве удобрений (KCl, KNO3). Из поваренной соли получают многие важные химические соединения: Na2CO3, NaOH, Cl2.

*Калий* улучшает водный режим растений, способствует обмену веществ и образованию углеводов, повышает морозо- и засухоустойчивость. Содержание калия выражается в пересчете на К2О. Стандартным считается удобрение, содержащее 41,6% К2О. Важнейшими калийными удобрениями являются хлорид и сульфат калия. *Хлорид калия* содержит 50-60% К2О и его получают из минералов, используя его особую растворимость. Сульфат калия содержит 45-52% К2О и получается следующим образом:

2KCl + 2MgSO4 → K2SO4·MgSO4 + MgCl2

K2SO4·MgSO4 + 2KCl → 2K2SO4 + MgCl2

### Общая характеристика элементов главной подгруппы второй группы периодической системы. Кальций, его соединения в природе. Жесткость воды и способы ее устранения.

К 2А группе относится элементы: бериллий, кальций, стронций, барий, радий. Строение ВЭУ этих элементов выражается общей формулой ns²np°, где n номер периода.

Бериллий, магний, кальций получают в основном электролизом расплавов их хлоридов в смеси с NaCl (Be), KCl (Mg, Ca) и CaF2 (Ca). Применяется также восстановление оксидов и фторидов металлов алюминием, магнием, углеродом, кремнием:

4ЭО + 2Al → ЭО·Al2O3 + 3Э (Э – Ca, Sr, Ba),

BeF2 + Mg → MgF2 + Be,

MgO + C → CO + Mg,

2MgO + 2CaO + Si → 2CaO·SiO2 + 2Mg

Металлы группы 2А – сильные восстановители. Они довольно легко реагируют с большинством неметаллов; уже при обычных условиях интенсивно разлагают воду (кроме Be и Mg); легко растворяются в кислотах; Be реагирует и с кислотами, и со щелочами, образуя аква- и гидроксокомплексы. Химическая активность повышается от Be к Ra. По химическим свойствам Be существенно отличается от остальных элементов группы. Mg также во многих отношениях отличается от щелочноземельных металлов.

Э + H2 → ЭH2 (t; (кроме Be); Mg (p)),

Э + Hal2 → ЭНal2 (t),

2Э + O2 → 2ЭO (t),

Э + S → ЭS (t),

3Э + N2 → Э3N2 (t),

3Э + 2P → Э3P2 (t),

Э + C → ЭC2 (t).

Э + 2HCl → ЭCl2 + H2 ([Вe(OH2)4]Cl2),

Э + H2SO4р → ЭSO4 + H2 ([Ве(OH2)4]SO4]),

Э + 2H2SO4 → ЭSO4 + H2S + H2O (кроме Be),

Be + NaOH → Na2[Be(OH)4],

Э + HNO3p → Э(NO3)2 + N2O + H2O,

Э + HNO3 → Э(NO3)2 + NH4NO3 + H2O.

Важнейшими металлами из данной группы являются магний и кальций. Они широко используются для металлотермического получения ряда металлов; магниевые сплавы, как самые легкие, используются в авиационной промышленности. Различные соединения этих металлов находят различное применение в строительстве, для изготовления огнеупорных изделий, для осушки и очистки ряда веществ и в др. областях.

Магний и кальций важны для всех форм жизни. Главная природная функция магния связана с процессом фотосинтеза в растениях и микроорганизмах. Ионы магния принимают также участие в регулировании действия некоторых ферментов и клеточных систем. Биологические функции кальция разнообразны: он входит в состав опорных и защитных частей организма, его соединения образуют основу твердой части зубной ткани, скорлупы яйца. Ионы кальция содержаться в ряде белков, оказывают существенное влияние на работу ферментных систем, на процессы свертываемости крови, осмотическое равновесие в клетках. Соединение кальция и магния нетоксичны.

Всем известно, что в дождевой воде мыло хорошо пенится, а в криничной – обычно плохо. Поэтому такую воду принято называть *жесткой.* Анализ жесткой воды показывает, что в ней содержится большое количество растворимых солей кальция и магния. Эти соли образуют с мылом нерастворимые соединения. Такая вода неприменима для охлаждения двигателей внутреннего сгорания и обеспечения паровых котлов, потому что при нагревании жесткой воды на стенках охладительных систем образуется накипь. Накипь плохо проводит тепло, поэтому возможен перегрев моторов, паровых котлов, кроме того, быстрее происходит их снашивание.

Существует два вида жесткости.

Карбонатная, или временная, жесткость обусловлена присутствием гидрокарбонатов кальция и магния. Ее можно устранить следующими способами:

1. *Кипячением:*

Ca(HCO3)2 → CaCO3 + CO2 + H2O;

Mg(HCO3)2 → MgCO3 + CO2 + H2O.

1. *Действием известкового молока или соды:*

Ca(OH)2 + Ca(HCO3)2 → 2CaCO3 + 2H2O;

Ca(HCO3)2 + Na2CO3 → CaCO3 + 2NaHCO3;

Некарбонатная, или постоянная, жесткость обусловлена присутствием сульфатов и хлоридов магния и кальция. Ее устраняют действием соды:

CaSO4 + Na2CO3 → CaCO3 + Na2SO4;

MgSO4 + Na2CO3 → MgCO3 + Na2SO4.

Карбонатная и некарбонатная жесткости в сумме образуют общую жесткость воды.

### Алюминий, характеристика элемента и его соединений на основе размещения в периодической системе и строения атома. Физические и химические свойства алюминия. Амфотерность оксида и гидроксида алюминия.

В периодической системе алюминий находится в третьем периоде, в главной подгруппе третьей группы. Заряд ядра +13. Электронное строение атома 1s22s22p63s23p1. Металлический атомный радиус 0,143 нм, ковалентный - 0,126 нм, условный радиус иона Al3+ - 0,057 нм. Энергия ионизации Al – Al+ 5,99 эВ.

Наиболее характерная степень окисления атома алюминия +3. Отрицательная степень окисления проявляется редко. Во внешнем электронном слое атома существуют свободные *d*-подуровни. Благодаря этому его координационное число в соединениях может равняться не только 4 (AlCl4-, AlH4-, алюмосиликаты), но и 6 (Al2O3,[Al(OH2)6]3+).

Алюминий - типичный амфотерный элемент. Для него характерны не только анионные, но и катионные комплексы. Так, в кислой среде существует катионный аквакомплекс [Al(OH2)6]3+, а в щелочной - анионный гидрокомплекс и [Al(OH)6]3-.

В виде простого вещества алюминий - серебристо-белый, довольно твердый металл с плотностью 2,7 г/см3 (т. пл. 660оС, т. кип. ~2500оС). Кристаллизуется в гранецентрированной кубической решетке. Характеризуется высокой тягучестью, теплопроводностью и электропроводностью (составляющей 0,6 электропроводности меди). С этим связано его использование в производстве электрических проводов. При одинаковой электрической проводимости алюминиевый провод весит вдвое меньше медного.

На воздухе алюминий покрывается тончайшей (0,00001 мм), но очень плотной пленкой оксида, предохраняющей металл от дальнейшего окисления и придающей ему матовый вид. При обработке поверхности алюминия сильными окислителями (конц. HNO3, K2Cr2O7) или анодным окислением толщина защитной пленки возрастает. Устойчивость алюминия позволяет изготавливать из него химическую аппаратуру и емкости для хранения и транспортировки азотной кислоты.

Алюминий легко вытягивается в проволоку и прокатывается в тонкие листы. Алюминиевая фольга (толщиной 0,005 мм) применяется в пищевой и фармацевтической промышленности для упаковки продуктов и препаратов.

Основную массу алюминия используют для получения различных сплавов, наряду с хорошими механическими качествами характеризующихся своей легкостью. Важнейшие из них - дюралюминий (94% Al, 4% Cu, по 0,5% Mg, Mn, Fe и Si), силумин (85 - 90% Al, 10 - 14% Sk, 0,1% Na) и др. Алюминиевые сплавы применяются в ракетной технике, в авиа-, авто-, судо- и приборостроении, в производстве посуды и во многих других отраслях промышленности. По широте применения сплавы алюминия занимают второе место после стали и чугуна.

Алюминий, кроме того, применяется как легирующая добавка ко многим сплавам для придания им жаростойкости.

При накаливании мелко раздробленного алюминия он энергично сгорает на воздухе. Аналогично протекает и взаимодействие его с серой. С хлором и бромом соединение происходит уже при обычной температуре, с иодом - при нагревании. При очень высоких температурах алюминий непосредственно соединяется также с азотом и углеродом. Напротив, с водородом он не взаимодействует.

По отношению к воде алюминий вполне устойчив. Но если механическим путем или амальгамированием снять предохраняющее действие оксидной пленки, то происходит энергичная реакция:

2Al + 6H2O = 2Al(OH)3 + 3H2↑

Сильно разбавленные, а также очень концентрированные HNO3 и H2SO4 на алюминий почти не действуют (на холоду), тогда как при средних концентрациях этих кислот он постепенно растворяется. Чистый алюминий довольно устойчив и по отношению к соляной кислоте, но обычный технический металл в ней растворяется.

При действии на алюминий водных растворов щелочей слой оксида растворяется, причем образуются алюминаты - соли, содержащие алюминий в составе аниона:

Al2O3 + 2NaOH + 3H2O = 2Na[Al(OH)4]

Алюминий, лишенный защитной пленки, взаимодействует с водой, вытесняя из нее водород:

2Al + 6H2O = 2Al(OH)3 + 3H2↑

Образующийся гидроксид алюминия реагирует с избытком щелочи, образуя гидроксоалюминат:

Al(OH)3 + NaOH = Na[Al(OH)4]

Суммарное уравнение растворения алюминия в водном растворе щелочи:

2Al + 2NaOH + 6H2O = 2Na[Al(OH)4] + 3H2↑

Алюминий заметно растворяется в растворах солей, имеющих вследствие их гидролиза кислую или щелочную реакцию, например, в растворе Na2CO3.

В ряду напряжений он располагается между Mg и Zn. Во всех своих устойчивых соединениях алюминий трехвалентен.

Оксид алюминия представляет собой белую, очень тугоплавкую (т. пл. 2050оС) и нерастворимую в воде массу. Природный Al2O3 (минерал корунд), а также полученный искусственно и затем сильно прокаленный отличается большой твердостью и нерастворимостью в кислотах. В растворимое состояние Al2O3 (т. н. глинозем) можно перевести сплавлением со щелочами.

Ввиду нерастворимости Al2O3 в воде отвечающий этому оксиду гидроксид Al(OH)3 может быть получен лишь косвенным путем из солей. Получение гидроксида можно представить в виде следующей схемы. При действии щелочей ионами OH- постепенно замещаются в аквокомплексах [Al(OH2)6]3+ молекулы воды:

[Al(OH2)6]3+ + OH- = [Al(OH)(OH2)5]2+ + H2O

[Al(OH)(OH2)5]2+ + OH- = [Al(OH)2(OH2)4]+ + H2O

[Al(OH)2(OH2)4]+ + OH- = [Al(OH)3(OH2)3]0 + H2O

Al(OH)3 представляет собой объемистый студенистый осадок белого цвета, практически нерастворимый в воде, но легко растворяющийся в кислотах и сильных щелочах. Он имеет, следовательно, амфотерный характер. Однако и основные и особенно кислотные его свойства выражены довольно слабо. В избытке NH4OH гидроксид алюминия нерастворим. Одна из форм дегидратированного гидроксида - алюмогель используется в технике в качестве адсорбента.

При взаимодействии с сильными щелочами образуются соответствующие алюминаты:

NaOH + Al(OH)3 = Na[Al(OH)4]

Алюминаты наиболее активных одновалентных металлов в воде хорошо растворимы, но ввиду сильного гидролиза растворы их устойчивы лишь при наличии достаточного избытка щелочи. Алюминаты, производящиеся от более слабых оснований, гидролизованы в растворе практически нацело и поэтому могут быть получены только сухим путем (сплавлением Al2O3 с оксидами соответствующих металлов). Образуются метаалюминаты, по своему составу производящиеся от метаалюминиевой кислоты HAlO2. Большинство из них в воде нерастворимо.

С кислотами Al(OH)3 образует соли. Производные большинства сильных кислот хорошо растворимы в воде, но довольно значительно гидролизованы, и поэтому растворы их показывают кислую реакцию. Еще сильнее гидролизованы растворимые соли алюминия и слабых кислот. Вследствие гидролиза сульфид, карбонат, цианид и некоторые другие соли алюминия из водных растворов получить не удается.

Галогениды алюминия в обычных условиях - бесцветные кристаллические вещества. В ряду галогенидов алюминия AlF3 сильно отличается по свойствам от своих аналогов. Он тугоплавок, мало растворяется в воде, химически неактивен. Основной способ получения AlF3 основан на действии безводного HF на Al2O3 или Al:

Al2O3 + 6HF = 2AlF3 + 3H2O

Соединения алюминия с хлором, бромом и иодом легкоплавки, весьма реакционноспособны и хорошо растворимы не только в воде, но и во многих органических растворителях. Взаимодействие галогенидов алюминия с водой сопровождается значительным выделением теплоты. В водном растворе все они сильно гидролизованы, но в отличие от типичных кислотных галогенидов неметаллов их гидролиз неполный и обратимый. Будучи заметно летучими уже при обычных условиях, AlCl3, AlBr3 и AlI3 дымят во влажном воздухе (вследствие гидролиза). Они могут быть получены прямым взаимодействием простых веществ.

Сульфат алюминия Al2(SO4)3.18H2O получается при действии горячей серной кислоты на оксид алюминия или на каолин. Применяется для очистки воды, а также при приготовлении некоторых сортов бумаги.

Алюмокалиевые квасцы KAl(SO4)2.12H2O применяются в больших количествах для дубления кож, а также в красильном деле в качестве протравы для хлопчатобумажных тканей. В последнем случае действие квасцов основано на том, что образующиеся вследствие их гидролиза гидроксид алюминия отлагается в волокнах ткани в мелкодисперсном состоянии и, адсордбируя краситель, прочно удерживает его на волокне.

Из остальных производных алюминия следует упомянуть его ацетат (иначе - уксуснокислую соль) Al(CH3COO)3, используемый при крашении тканей (в качестве протравы) и в медицине (примочки и компрессы). Нитрат алюминия легко растворим в воде. Фосфат алюминия нерастворим в воде и уксусной кислоте, но растворим в сильных кислотах и щелочах.

Несмотря на наличие громадных количеств алюминия в почках, растениях, как правило, содержат мало этого элемента. Еще значительно меньше его содержание в животных организмах. У человека оно составляет лишь десятитысячные доли процента по массе. Биологическая роль алюминия не выяснена. Токсичностью соединения его не обладают.

### Металлы побочных подгрупп (хром, железо, медь). Физические и химические свойства. Оксиды и гидроксиды. Соли хрома, железа и меди. Роль железа и его сплавов в технике.

Металлы побочных подгрупп являются d-элементами. Особенность строения их атомов заключается в том, что на внешнем электронном слое, как правило, содержатся два s-электрона (иногда один – Cr, Cu, у палладия в его невозбужденном состоянии нет s-электронов) и во втором снаружи электронном слое их атомов имеется не полностью занятый электронами d-подуровень. Для образования химических связей атомы элементов могут использовать не только внешний электронный слой, но также d-электроны и свободные d-орбитали предшествующего слоя. Этим и объясняются их отличительные свойства. Возрастание порядкового номера не сопровождается существенным изменением структура внешнего электронного слоя; поэтому химические свойства этих элементов изменяются не так резко, как у элементов главных подгрупп. Закономерности изменения химической активности у элементов побочных подгрупп сверху вниз иные, чем у главных подгрупп, химическая активность (с некоторым исключением) уменьшается. Так, например, золото химически менее активно по сравнению с медью. В побочных подгруппах с возрастанием порядкового номера элемента окислительные свойства понижаются. Так, соединения хрома (VI) – сильные окислители, а для соединений молибдена (VI) и вольфрама – не характерны. Можно отметить отдельные общие закономерности общих подгрупп. Максимальная положительная степень окисления совпадает с номером группы (исключения составляют железо – +6; кобальт, никель, медь – +3). С увеличением степени окисления атомов металлов побочных подгрупп основные свойства их оксидов и гидроксидов уменьшаются, а кислотные – усиливаются. Из металлов побочных подгрупп наибольшее практическое значение имеют медь, цинк, титан, хром, железо. Свойства соединений железа и хрома рассмотрим подробнее.

Железо проявляет степени окисления +2, +3, +6. Железо в бинарных соединениях проявляет степени окисления +2, +3 и образует оксиды FeO и Fe2O3. Эти оксиды – твердые вещества, с большой долей нестехиометрии, практически нерастворимы в воде и щелочах, что свидетельствует об основном характере проявляемых свойств (только Fe2O3 – амфотер). При нагревании совместно с восстановителем (Н2, СО, С и др.) оксид FeO восстанавливается до металла, а при обычном нагревании переходит в оксид Fe2O3 или Fe3O4. Оксид Fe2O3 взаимодействует со щелочами, оксидами и карбонатами различных металлов (обычно при сплавлении) с образованием *ферритов* – солей *железистой* кислоты НFeO2, не выделенной в свободном состоянии:

Fe2O3 + 2NaOH → 2NaFeO2 + H2O.

При добавлении щелочей к растворам, содержащим Fe2+, выпадает осадок гидроксида Fe(ОН)2. Гидроксид железа Fe(ОН)2 желтовато-белого цвета, на воздухе легко превращается в бурый Fe(ОН)3:

4Fe(ОН)2 + О2 + Н2О → 4Fe(ОН)3.

Fe(ОН)2 легко растворим в кислотах, но под действием сильно концентрированных щелочей образуют соединения типа Na2[Fe(OH)4]. При нагревании без доступа воздуха Fe(ОН)2 превращаются в FeO. Гидроксид Fe(ОН)3 выпадает в осадок при действии щелочей на растворы солей Fe3+. Для него характерны амфотерные свойства:

Fe(ОН)3 + 3HCl → FeCl3 + 3H2O;

Fe(ОН)3 + 3KOH → K3[Fe(OH)6].

При окислении Fe(ОН)3 в щелочной среде образуются *ферраты* – соли не выделенной в свободном состоянии *железной* кислоты Н2FeO4:

2Fe(ОН)3 + 10KOH + 3Br2 → 2K2FeO4 + 6KBr + 8H2O.

Ферраты являются очень сильными окислителями.

Хром образует пять оксидов (+2, +3, +4, +5, +6). Все оксиды при обычных условиях – твердые вещества. Наиболее устойчивый – Cr2O3, он может быть получен при непосредственном взаимодействии простых веществ. Остальные оксиды получаются косвенным путем. Низшие оксиды – сильные восстановители и обладают кислотными свойствами. С ростом СО наблюдается увеличение кислотных свойств. Так, Cr2O3 – амфотер, CrO3 – типичный кислотный оксид со свойствами сильнейшего окислителя. CrO3 при растворении в воде образует *хромовую* кислоту Н2CrO4 или *дихромовую* кислоту Н2Cr2O7, которые являются кислотами средней силы и существуют только в водных растворах. Соли этих кислот являются сильными окислителями. При действии на растворы солей Cr2+ щелочей выпадает малорастворимое основание Cr(ОН)2, являющееся (как и соли Cr2+ ) сильным восстановителем. Cr(ОН)2 уже на воздухе окисляется до Cr(ОН)3, который представляет собой зеленовато-серый студенистый осадок. Cr(ОН)3 – амфотер, при взаимодействии со щелочами образует *гидроксохромиты* типа Mn[Cr(OH)n+3] (n=1, 2, 3 и растет с увеличением концентрации щелочи). При прокаливании эти соли обезвоживаются и переходят в безводные *хромиты*, являющиеся солями не выделенной в свободном состоянии *хромистой* кислоты НСrO2. Хромиты образуются также при сплавлении Cr2O3 или Cr(ОН)3 со щелочами или основными оксидами. При растворении Cr(ОН)3 в кислотах образуются соответствующие соли Cr3+.

Водород, его химические и физические свойства. Получение водорода в лаборатории, его использование.

Водород – первый элемент и один из двух представителей первого периода системы. По электронной формуле 1s¹ он формально относится к s-элементам и является типовым аналогом типических элементов 1 группы (лития и натрия) и собственно щелочных металлов. Водород и металлы 1А-группы проявляют степень окисления +1, являются типичными восстановителями. Однако в состоянии однозарядного катиона Н+ (протона) водород не имеет аналогов. В металлах 1А-группы валентный электрон экранирован электронами внутренних орбиталей. У атома водорода отсутствует эффект экранирования, чем и объясняется уникальность его свойств.

С другой стороны, как у водорода, так и у галогенов не хватает одного электрона до электронной структуры последующего благородного газа. Действительно, водород, подобно галогенам, проявляет степень окисления –1 и окислительные свойства. Сходен водород с галогенами и по агрегатному состоянию и по составу молекул Э2.

Давно известно, что реакционная способность водорода резко повышается, если его использовать в момент выделения. В этом случае химически реагируют не молекулы, а атомы водорода. Атомарный водород уже при комнатной температуре восстанавливает перманганат калия, реагирует с кислородом, многими металлами и неметаллами.

Молекула водорода представляет собой пример простейшей молекулы, состоящей из двух атомов, связанных ковалентной связью. Вследствие большой прочности и высокой энергии диссоциации распад молекул водорода на атомы происходит в заметной степени лишь при температуре 2500º.

Интересной особенностью молекулярного водорода является наличие в смеси двух видов молекул. Обе модификации отличаются друг от друга направлением собственного момента вращения протонов. В *орто*-форме *о*-Н2 оба протона вращаются вокруг своей оси в одинаковых направлениях, т.е. спины ядер параллельны (↑↑). У *пара*-формы *п*-Н2 ядра вращаются в противоположных направлениях и спины антипараллельны (↑↓). Существование *орто-* и *пара-*водорода – пример новой разновидности аллотропии.

При нормальных условиях водород представляет собой очень легкий (в 14,32 раза легче воздуха) бесцветный газ без вкуса и запаха. Плотность его при 0º равна 0,0000899 кг/л. Из всех газов водород обладает наибольшей теплопроводностью. Водород очень трудно сжижается. Точки кипения

(-252,56º) и плавления (-259,1º) отстоят друг от друга всего на 6,5º. Жидкий водород – прозрачная, бесцветная, неэлектропроводная жидкость. Водород плохо растворяется в воде, еще хуже в органических растворителях. Небольшие количества водорода растворимы во всех расплавленных металлах.

Исключительная прочность молекул водорода обусловливает высокие энергии активации химических реакций с участием молекулярного водорода. При обычных условиях водород взаимодействует только со фтором и при освещении с хлором. При нагревании же молекулярный водород вступает в химическое взаимодействие со многими металлами, неметаллами и сложными веществами.

1. H2 + 2Na → 2NaH
2. H2 + I2 → 2HI
3. H2 + PbO → Pb + H2O

В лабораторных условиях водород получают действием цинка на соляную или серную кислоту.

Крупным потребителем водорода в химической промышленности является производство аммиака, львиная доля которого имеет на производство азотной кислоты и минеральных удобрений. Кроме того, водород широко используется для синтеза хлороводорода и метанола. Значительные количества водорода расходуются в процессах каталитической гидрогенизации жиров, масел, углей и нефтяных прогонов. Пламя водорода достигает 2700º С, благодаря чему он применяется при сварке и резке тугоплавких металлов и кварца. Восстановительная способность водорода используется в металлургии при получении металлов из их оксидов и галогенидов. Жидкий водород применяют в технике низких температур, а также в реактивной технике как одно из наиболее эффективных реактивных топлив.

### Галогены, их характеристика на основе размещения в периодической системе и строении атомов. Хлор. Физические и химические свойства. Хлороводород. Соляная кислота и ее соли. Качественная реакция на хлорид-ион.

К 7А группе относятся элементы *фтор, хлор, бром, йод, астат.* Эти элементы принято называть *галогенами.* Почти все способы получения свободных галогенов основаны на окислении их отрицательных ионов различными окислителями или под действием электрического тока. В промышленности Br2 и I2 получают окислением бромидов и иодидов природной воды хлором, в лаборатории – окисление различными сильными окислителями соляной кислоты, бромидов, иодидов:

16HCl + 2KMnO4 → 5Cl2 + MnCl2 + 2KCl + 8H2O;

2NaBr + Cl2 → Br2 + 2NaCl;

2NaI + MnO2 + 2H2SO4 → I2 + MnSO4 + Na2SO4 + 2H2O.

Химическая активность простых веществ галогенов чрезвычайно высока. Они проявляют сильные окислительные свойства, энергично реагируют с металлами, большинством неметаллов, окисляют ряд сложных веществ. Окислительная способность уменьшается в ряду F2 – At2. Фтор – один из сильнейших окислителей, с большинством простых веществ реагирует бурно уже при обычной температуре, с некоторыми из них (S, P) – даже при температуре жидкого воздуха (-190˚ С); окисляет инертные газы (Kr, Xe, Rn) и такие стойкие соединения, как вода и SiO2. Бром, йод, астат окисляются при действии сильных окислителей, хлор – только при взаимодействии с фтором. Способность окисляться повышается в ряду Br2 – At2. Для хлора, брома, йода характерны реакции диспропорционирования; способность к диспропорционированию уменьшается в ряду Cl2 – I2.

Э2 + H2 → 2HЭ

Э2 + Hal2 → ЭHal

F2 + O2 → O2F2

Э2 + S → SxЭy

3F2 + N2 → 2NF3

Э2 + P → PЭ3, PЭ5

2F2 + C → CF4

Э2 + Me → MeЭ, MeЭ2…

2F2 + 2NaOH → OF2 + 2NaF + H2O

Э + NaOH → NaЭ + NaЭO

2F2 + H2O → 2HF + OF2

Э + H2O → HЭ + HЭO

I2 + HNO3(к) → HIO3 + NO2 + H2O

Из бинарных соединений галогенов наибольшее значение имеют соединения галогенов с водородом. Галогенводороды – газы (кроме НF), хорошо растворимые в воде; НF – сильно дымящая на воздухе жидкость, ядовитая, в воде растворяется неограниченно. В растворе НF молекулы ассоциированы за счет водородных связей. Термическая устойчивость в ряду НF – НI резко падает.

Водные растворы НГ (кроме НF) – сильные кислоты; НF – кислота средней силы. HBr и HI – восстановители; HCl окисляется при действии сильных окислителей; газообразный хлорид водорода окисляется кислородом при нагревании в присутствии катализатора:

2HBr + H2SO4(к) → Br2 + SO2 + 2H2O;

8HI + H2SO4(к) → 4I2 + H2S + 4H2O.

Фтористый водород и плавиковая кислота разрушают кварц и стекло в результате образования газообразного SiF4:

4HF(г) + SiO2 → SiF4 + 2H2O;

6HF(р-р) + SiO2 → H2[SiF6] + 2H2O.

Все соединения галогенов с кислородом, исключая ОF2,- кислотные оксиды. Cl2O, Cl2O7, I2O5 при взаимодействии с водой образуют соответствующие кислоты. ClO2 и Cl2O6 диспропорционируют и образуют две кислоты. Кислородные соединения галогенов – сильные окислители. Для оксидов хлора в промежуточных степенях окисления характерны реакции диспропорционирования.

Все гидроксиды галогенов хорошо растворимы в воде, HClO4, HIO3, H5IO6 известны в свободном виде. HIO – слабый амфотер с преобладанием основных свойств, остальные гидроксиды галогенов – кислоты. Оксокислоты – сильные окислители. Их окислительные свойства усиливаются с уменьшением СО и порядкового номера галогена (при одинаковой СО):

2HBrO3 + 4SO2 + 3H2O → 4H2SO4 + Br2O.

Для НГО, HСlO2, HСlO3 характерны также реакции диспропорциони-рования.

3НГО → HГO3 + НГ

### Общая характеристика элементов главной подгруппы шестой группы периодической системы. Сера, ее физические и химические свойства. Сероводород и сульфиды. Оксиды серы. Серная кислота, ее свойства и химические основы производства контактным способом. Соли серной кислоты. Качественная реакция на сульфат-ион. Сульфаты в природе, промышленности и быту.

К 6А группе относятся элементы: кислород, сера, селен, теллур, полоний. Все элементы обладают хорошей химической активностью. Наиболее химически активным является кислород. Он взаимодействует непосредственно со всеми простыми веществами, кроме галогенов, благородных металлов Ag, Au, Pt и благородных газов, образуя оксиды. Наиболее активные щелочные металлы (K, Rb, Cs) образуют при этом надпероксиды ЭО2, а Na – пероксид Na2О2. Кислород окисляется только при взаимодействии с фтором. В отличие от кислорода S, Se, Te, Po могут окисляться и восстанавливаться. При умеренном нагревании они активно взаимодействуют со многими простыми веществами, при сплавлении – со многими металлами, довольно легко окисляются кислородом и галогенами. В ряду S – Po способность окисляться усиливается, способность восстанавливаться уменьшается. При кипячении в растворах щелочей S, Se и Te диспропорционируют, при нагревании реагируют с кислотами-окислителями. С кислотами-неокислителями – не реагируют. Po взаимодействует с кислотами как типичный металл. S, Se, Te могут растворяться в растворах своих анионов Э2- с образованием полианионов Эn2-.

Э + H2  H2Э (PoH2, Te)

Э + Hal2  ЭHal2, ЭHal4

Э + O2  ЭO2

Э + S  SO2, PoS

O + N2 NO

Э + P  ЭxPy

Э + C  CЭ2 (Po)

Э + Me Me2Э, Me2Э2

Po + HCl  PoCl2

Э + H2SO4(к)  ЭO2 (PoSO4)

Po + H2SO4(р)  PoSO4

Э + NaOH  Na2Э + Na2ЭO3 (Po)

Po + HF  PoF2

Э + H2O  S-(H2S + H2SO3), Te-(TeO2), (Se, Po)

Э + HNO3(р) 

Э + HNO3(к)  S-(H2SO4), Se, Te-(H2ЭO3), (Po(NO3)4).

Рассмотрим подробнее соединения серы. С водородом этот элемент образует соединение состава **H2S**. Это слабая двухосновная кислота; сильный восстановитель, легко окисляется кислородом воздуха: в растворах – до простых веществ, при сжигании – до оксидов. Она может быть получена взаимодействием простых веществ или действием разбавленных кислот на соли. Известны два ряда соединений серы с металлами – **сульфиды и полисульфиды.** Все сульфиды, исключая сульфиды щелочных, щелочноземельных металлов и аммония, не растворимы в воде. Сульфиды тяжелых металлов окрашены в различные цвета. Растворимые сульфиды получаются нейтрализацией щелочей сероводородной кислотой и восстановлением сульфатов углем, нерастворимые сульфиды - синтез из простых веществ, а также обменная реакция. В водном растворе сульфиды гидролизуются; некоторые из них необратимо. Многие нерастворимые в воде сульфиды растворяются в кислотах-неокислителях. Сульфиды, ПР которых очень мало, нерастворимы в кислотах-неокислителях, но растворимы в концентрированной азотной кислоте, царской водке. Все сульфиды – восстановители.

Сера образует три оксида: SO, SO2, SO3. Первый из них – бесцветный газ, разлагающийся уже при комнатной температуре. SO2, SO3 являются кислотными оксидами. SO2 получают в промышленности обжигом сернистых руд, в лаборатории – действием сильных кислот на сульфиты; SO3 – окисление SO2 в присутствии катализатора. SO2 в зависимости от условий может восстанавливаться и окисляться, для него характерны реакции диспропорционирования.

Эти оксидам соответствуют гидроксиды – кислоты. Н2SO3 получают растворением SO2 в воде. Серную кислоту в промышленности получают двумя способами: контактным и нитрозным. Контактный заключается в производстве SO2, окислении его в SO3 и превращении его в Н2SO4. SO2 получают в основном обжигом пирита. Полученный SO2 подвергают тщательной очистке. После очистки SO2 в смеси с воздухом поступает в контактный аппарат, где под действием катализатора V2O5 окисляется в SO3. SO3 затем растворяют в конц. Н2SO4, получая тем самым *олеум.* При нитрозном способе SO2 окисляют оксидом азота (IV). Конечный продукт содержит 78% Н2SO4. Концентрированная Н2SO4 является сильным окислителем. Н2SO3 же проявляет восстановительные свойства, но при действии сильных восстановителей восстанавливается. Среди производных гидроксидов наибольшее значение имеют *сульфиты* и *сульфаты.* Растворимые в воде соли подвергаются гидролизу. При действии сильных кислот сульфиты разлагаются. Водные растворы сульфитов обладают восстановительными свойствами, но при действии сильных восстановителей проявляют окислительные свойства.

Кроме Н2SO3 и Н2SO4 сера образует и ряд других кислот: *политионовые* (Н2SnO6): *трисульфоновая* (Н2SO6), *тетратионовая* (Н2S4O6), *полисерные* (Н2SO4·nSO3): *пиросерная* (Н2S2O7), *трисерная* (Н2S3O10) и т.д.

### Кислород, его физические и химические свойства. Аллотропия. Получение кислорода в лаборатории и промышленности. Роль кислорода в природе и использование его в технике.

Первый типический элемент VI группы – кислород – самый распространённый элемент на Земле: его содержание составляет почти 50 массовых долей, %. А по ОЭО кислород стоит на втором месте после фтора и поэтому образует огромное число соединений с другими элементами периодической системы.

Известно более 1400 минералов, содержащих кислород. Важнейшие кислородсодержащие минералы – кварц и его модификации, полевые шпаты, слюды, глины, известняки. Огромное количество кислорода находится в воде как в химически связанном, так и в растворённом состоянии. В свободном состоянии кислород находится в атмосфере ( около 1015 т). Кислород воздуха расходуется в процессах горения, гниения, ржавления, дыхания и непрерывно регенерируется за счёт фотосинтеза. Кроме того, кислород является обязательной составной составной частью организмов животных и растений. Так, в человеческом теле содержится до 65 массовых долей, % кислорода.

В технике кислород получают фракционированной перегонкой жидкого воздуха и электролизом воды (как побочный продукт при получении водорода), а в лаборатории при термическом распаде оксидов (CrO3), пероксидов (BaO2), солей оксокислот (KNO3, KCIO3, KMnO4).

Кислород – газ без запаха и цвета. Вследствие плохой деформируемости электронной оболочки кислород имеет низкие температуры плавления (-118,8ºС) и кипения (-182,9ºС). Жидкий кислород светло-голубого цвета, а твёрдый – кристаллы синего цвета. Во всех агрегатных состояниях кислород парамагнитен. Он мало растворим в воде: в 100 объемах воды при 20ºС растворяется 3 объёма кислорода. Но эта небольшая растворимость имеет огромное значение для жизнедеятельности живущих в воде организмов.

Под действием УФ-излучения легко происходит фотолиз молекул кислорода, поэтому на высоте более 100 км от поверхности земли основной формой существования кислорода является атомарный. Аллотропной модификацией кислорода является озон О3. В химическом строении молекулы озона центральный атом кислорода подвергается *sp*²-гибридизации, а его 2*p*z-орбиталь с такими же орбиталями крайних атомов кислорода образует *πр-р*–связи вдоль всей молекулы:

О

120˚

О О

Озон – газ синего цвета, молекулы которого диамагнитны. Цвет его обусловлен большой полярностью и поляризуемостью молекулы О3 по сравнению с кислородом.

Озон получается при действии тихого электрического разряда на кислород ( до 10 массовых долей, % О3) . В атмосфере озон образуется при грозовых разрядах и в верхних слоях под действием УФ–излучения. Озон сильно реакционноспособен. Его окислительные свойства выражены несравненно сильнее, чем у кислорода.

По химической активности кислород уступает только фтору. С большинством простых веществ он реагирует непосредственно, за исключением галогенов, благородных газов, платины и золота. Два неспаренных электрона в невозбужденном состоянии атома кислорода определяют его двухвалентность. Однако максимальная ковалентность его равна 4. Атом кислорода может находится в  *sp–, sp2–, sp3–*гибридном состоянии.

1. O2 + H2 → H2O
2. O2 + F2 → O2F2
3. O2 + S → SO2
4. O2 + N2 → 2NO (t>1200˚)
5. 4P + 3O2 → P4O6
6. O2 + C → CO2
7. O2 + 2Mg → 2MgO

Кислород применяется в металлургической и химической промышленности: доменный процесс, производство азотной и серной кислот. Кроме того, он используется для подземной газификации углей, газовой сварки и резки металлов. Замена воздуха кислородом в ряде производств ведет к интенсификации и сокращает производственный цикл. Смеси жидкого кислорода с горючими материалами ( угольный порошок, опилки, масла и др,) составляют основу мощных взрывчатых веществ – оксиликвитов, применяющихся при взрывных работах. Кроме того, жидкий кислород – окислитель для ракетных топлив и хладагент. Наконец, кислород используется для жизнеобеспечения на подводных лодках и космических кораблях, а также в медицине.

### Вода. Электронное и пространственное строение молекулы воды. Физические и химические свойства воды. Вода в промышленности, сельском хозяйстве, быту.

Вода является одним из наиболее распространенных и важных химических соединений на Земле. Поверхность земного шара на ¾ покрыта жидкой и твердой водой. В больших количествах вода содержится также в атмосфере и земной коре, в связанном состоянии входит в состав различных минералов и пород.

Три изотопа водорода и три стабильных изотопа кислорода в различных сочетаниях могут образовывать 18 изотопических разновидностей воды. Земные воды состоят из *легкой* вода, *тяжелой воды по кислороду* и *тяжелой воды по водороду.* Обычно под тяжелой водой подразумевают воду состава D2O c молекулярной массой 20. В тяжелой воде вещества растворяются хуже, а растворы меньше проводят электрический ток. Она гигроскопична: жадно поглощает влагу из воздуха. Помещенные в нее без предварительной подготовки живые существа погибают.

Молекула воды из-за *sp³-*гибридизации атома кислорода имеет угловую конфигурацию, а атомы водорода, соединенные с сильно электроотрицательным атомом кислорода, определяют ее способность к установлению водородных связей с соседними молекулами.

**О**

104º27’

**Н** **Н**

За счет двух атомов водорода и двух несвязывающих электронных пар атома кислорода каждая молекула воды способна к образованию четырех водородных связей. Считается, что в твердой фазе все молекулы воды объединены водородными связями. При таянии льда разрывается около 15% Н-связей. При кипячении воды между ее молекулами еще остается часть Н-связей, которые полностью исчезают при нагревании водяного пара до 600ºС. Такое своеобразие в структуре воды проявляется в ее свойствах, которые отличаются рядом аномалий.

Чистая вода прозрачна и бесцветна. Она не имеет ни запаха, ни вкуса. При нормальном давлении аномально высоки температуры плавления и кипения воды по сравнению с этими показателями для соединений водорода с элементами 6А-группы, что объясняется прочностью системы водородных связей, объединяющих молекулы воды.

Вода – довольно активный химический реагент. Химическая активность воды проявляется, прежде всего, в ее высокой растворяющей способности. Вода является катализатором целого ряда химических процессов. В ее отсутствие многие вещества почти не взаимодействуют химически.

1. *Кислотно-основные* реакции, в которых вода ведет себя, как амфотер:

BaO + H2O → Ba(OH)2

P2O5 + 3H2O → 2H3PO4

1. Вода действует гидролитически на многие соли, образуя либо *гидраты,* либо продукты гидролиза:

CaCl2 + 6H2O → CaCl2·6H2O

Al2S3 + 6H2O → 2Al(OH)3↓ + 3H2S↑

1. Вода окисляет металлы, расположенные в электрохимическом ряду напряжений до олова:

2К + Н2О → 2КОН + Н2.

### Общая характеристика элементов главной подгруппы пятой группы периодической системы. Фосфор. Оксид фосфора, фосфорная кислота и ее соли. Фосфорные удобрения. Азот, его физические и химические свойства. Аммиак. Физические и химические свойства. Химические основы промышленного синтеза аммиака. Соли аммония. Азотная кислота. Химические особенности азотной кислоты. Соли азотной кислоты. Азотные удобрения.

К 5А группе относятся элементы *азот, фосфор, мышьяк, сурьма* и *висмут.* Общая формула ВЭУ **ns²np³nd°** (азот - **2s²2p³**). Азот представляет собой бесцветный газ, фосфор является кристаллическим веществом и существует в виде трех модификаций – *белый, красный* и *черный*, мышьяк и сурьма – металлоподобные кристаллические вещества серого цвета, висмут – серебристо-белый мягкий металл.

Азот в промышленности получают ректификацией воздуха, в лаборатории – окислением аммиака (1), реакциями внутримолекулярного окисления-восстановления соединений азота (2), восстановлением азотной кислоты (3):  1. 2NH3 + 3CuO  N2 + 3Cu + 3H2O;

2. NH4NO2  N2 + H2O;

3. 5Mg + 12HNO3(p)  N2 + 5Mg(NO3)2 + 6H2O.

Фосфор – в электрических печах по реакции:

Ca3(PO4)2 + 5C + 3SiO2  P2 + 3CaSiO3 + 5CO.

Мышьяк – термическое разложение арсенопирита без доступа воздуха:

FeAsS  As + FeS.

Сурьма – сплавление сульфида сурьмы с железом:

Sb2S3 + 3Fe  2Sb + 3FeS.

В ряду N – Bi усиливаются металлические свойства. Азот и фосфор – типичные неметаллы; мышьяк и сурьма имеют как металлические, так и неметаллические модификации; висмут – неметалл. Устойчивость неметаллических модификаций в этом ряду падает, металлических – растет. Молекулярный азот мало активен, при комнатной температуре реагирует только с литием. При активации молекул азот окисляет многие металлы, образуя нитриды; окисляется только при взаимодействии с кислородом и фтором. Остальные элементы обладают более высокой химической активностью. Они могут окисляться и восстанавливаться, легко реагируют с рядом неметаллов и многими металлами. С кислотами-неокислителями они не реагируют, при нагревании взаимодействуют с кислотами-окислителями. При переходе от мышьяка к висмуту стабилизируется более низкая степень окисления +3; химическая связь в соединениях становиться все более ионной; основные свойства оксидов и гидроксидов усиливаются.

|  |
| --- |
| N2 + H2  NH3 (t);  Э + Г2  NF3; PГ3, PГ5; As, Sb, Bi – ЭГ3, ЭГ5;  Э + О2  NО; P4О6, P4О10; As, Sb, Bi – Э2О3;  Э + S  N2; ЭxSy;  P + N2  P3N5;  Э + С C2N2; CP3.  Э + H2SO4(k)  HAsO2; Sb, Bi – Э2(SO4)3;  Э + H2SO4(p)   Э + NaOH  PH3 + NaH2PO2; Na3AsO3;  P + H2O  PH3 + H3PO2;  Э + HNO3(p)  H3AsO4; Sb2O3; Bi(NO3)3;  Э + HNO3(k)  P, As – H3ЭO4, Sb2O5. |

Важнейшими элементами являются азот и фосфор. Рассмотрим более подробно их соединения. Для них известны водородные соединения состава ЭH3, а также N2H4 (гидразин), HN3, P2H4 (дифосфан). РH3 – ядовитый газ, плохо растворимый в воде. NH3 – не ядовит и хорошо растворим в воде. NH3 получают синтезом из простых веществ, а в лаборатории при реакции хлорида аммония с известью. РH3 – взаимодействием белого фосфора с концентрированным раствором щелочи. Эти вещества – сильные восстановители. Для NH3 характерны реакции присоединения за счет донорно-акцепторного взаимодействия. ЭH3 с ильными кислотами образуют соли аммония и фосфония соответственно.

Для азота известна все оксиды отвечающие СО от +1 до +5, для фосфора – степеням окисления +3 и +5. Синтезом из простых веществ при очень высоких температурах можно получить только NО, остальные оксиды азота получают косвенным путем. Р4О6 и Р4О10 можно получить при взаимодействии простых веществ. Все оксиды азота, кроме NО термически неустойчивы. N2О и NО с водой не реагируют, NО2 при растворении в воде диспропорционирует, аналогично протекает реакция со щелочами. Оксиды азота (3, 5) и фосфора (3, 5) при растворении в воде образуют соответствующие кислоты. Кислотный характер оксидов выражен тем сильнее, чем меньше атомный номер элемента и выше его СО: N2О5 – наиболее кислотный оксид. Все оксиды азота – окислители, N2О5 – сильнейший окислитель. Р4О6 – восстановитель легко окисляется кислородом, серой, галогенами.

Для азота и фосфора известны кислоты отвечающие степеням окисления +3 и +5 (для фосфора также +1 и +4). Кислоты азота в лаборатории получают действием сильных окислителей на нитраты и нитриты. Н3РО3 в лаборатории получают гидролизом хлорида фосфора. Н3РО4 – растворением соответствующего оксида в воде. Кислоты азота – сильные окислители, однако, НNО2 восстанавливается при действии только сильных восстановителей. Кислоты фосфора являются сильными восстановителями, но при действии сильных восстановителей они восстанавливаются.

Аммиак и азотная кислота используются для получения азотных удобрений, взрывчатых веществ. Фосфор и его соединения используются в производстве спичек. Роль азота и фосфора очень велика в жизни организмов. Они входят в состав молекул ДНК, с помощью которых осуществляется синтез белков и передача наследственной информации.

*Фосфор* повышает засухо- и морозоустойчивость, способствует накоплению ценных веществ в растении. Удобрениями служат как природные фосфорные руды, так и продукты их химической переработки. Качество фосфорных удобрении характеризуется содержанием усвояемого Р в пересчете на Р2О5.Стандартным считается удобрение, содержащее 18,9% Р2О5. Сырьем для получения служат природные фосфорные руды – фосфориты и апатиты. *Фосфоритная мука* – это природный измельченный фосфорсодержащий минерал. Производство состоит из операций дробления, сушки и размола фосфоритов. *Суперфосфат простой* получается разложением природных фосфатов серной кислотой. Простой суперфосфат содержит от 14 до 21% усвояемого Р2О5:

4Ca5(PO4)3F + 14H2SO4 + 13H2O → 6Ca(H2PO4)2·H2O + 14CaSO4·0,5H2O + HF,

Ca5(PO4)3F получают из кальцийфторапатита Ca5(PO4)3F·CaF5

*Суперфосфат двойной* отличается меньшим содержанием балласта и содержит в 2 – 3 раза больше усвояемого Р2О5.

*Азот* входит в состав хлорофилла и белков, являющихся основой живой ткани. Растения усваивают азот, содержащийся в почве в виде солей. Только некоторые растения (бобовые) усваивают азот воздуха. Основными азотными удобрениями являются: нитрат, сульфат, хлорид и фосфат аммония, калиевая, натриевая и кальциевая селитры, мочевина. *Нитрат аммония* – наиболее эффективное азотное удобрение, содержащее 35% азота. Получают нейтрализацией азотной кислоты сухим аммиаком:

HNO3 + NH3 →NH4NO3

*Сульфат аммония* содержит 21,2% азота и получается поглощением серной кислотой аммиака газа коксовых печей, нейтрализацией серной кислоты синтетическим аммиаком, обработка гипса растворами карбоната аммония:

CaSO4 + (NH4)2CO3 → (NH4)2SO4 + CaCO3

*Мочевина* – наиболее ценное удобрение, содержащее 46,6% азота и получаемое в промышленности из аммиака и углекислого газа:

2NH3 + CO2 → NH2COONH4 → NH2CONH2 + H2O

### Общая характеристика элементов главной подгруппы четвертой группы периодической системы. Кремний, его физические и химические свойства. Оксид кремния и кремниевая кислота. Соединения кремния в природе. Углерод, его аллотропные формы. Химические свойства углерода. Оксиды углерода, их химические свойства. Угольная кислота, карбонаты и гидрокарбонаты, их свойства. Превращения карбонатов и гидрокарбонатов. Качественная реакция на карбонат-ион.

4А группе относятся элементы углерод, кремний, германий, олово и свинец. Углерод известен с древних времен. Он может быть получен при нагревании древесины без доступа воздуха, при обугливании животных остатков, неполном сгорании органических веществ (сажа). Графит и алмаз встречаются в природе, но в последнее время их в основном получают искусственным путем. Карбин получается синтетически при каталитическом окислении ацетилена и является наиболее стабильной формой углерода. В 1990 г. из сажи, образованной при испарении графита в электрической дуге в атмосфере гелия, была выделена новая форма С – *фуллерен* С60. Кремний получают восстановлением SiO2 магнием или углеродом в электрической печи. Высокой чистоты Si получают восстановлением SiCl4 цинком или водородом. Остальные элементы – термическое восстановление их оксидных соединений с помощью Н2, С, СО.

По химическим и физическим свойствам углерод и образуемые им соединения резко отличаются от др. элементов группы. Будучи типичным неметаллом, С в форме простого вещества, а также в соединениях с кислородом, азотом и серой способен образовывать кратные связи в группировках типа >C=C<, –C=C–, >C=O, O=C=O, –C=N, >C=S. Для Si и Ge соединений с подобными группировками не установлено, Sn и Pb образуют соединения, характерные для металлов. При обычных условиях все аллотропные модификации углерода весьма инертны, др. элементы группы достаточно активны и взаимодействуют со многими веществами. При увеличении температуры химическая активность всех веществ, образованных элементами группы, резко возрастает. В соединениях С и Si проявляют СО –4, +2, +4, Ge, Sn и Pb – +2, +4. Устойчивость соединений в высших СО от Si к Pb уменьшается.

Э + Н2 =

Э + Г2 = C (CF4); Si, Ge, Sn (ЭГ4); Pb (F4, Cl4, Br2, I2)

Э + О2 = ЭO2; Pb (PbO)

Э + S = C, Si, Ge, Sn (ЭS2); Ge, Sn, Pb (ЭS)

Si + N2 = Si3N4

Э + Р = Si, Ge, Sn (ЭР), ЭР2, ЭР3

Э + С =

Э + Ме = карбиды, силициды, сплавы.

Э + H2O =

Э + H2SO4(k) = C, Si; Ge, Sn (Э(SO4)2); Pb(HSO4)2

Э + H2SO4(p) = C, Si, Ge; ЭSO4 (Pb пассивируется)

Э + NaOH = C, Ge; Na2SiO3; Sn, Pb (Na2[Э(OH)4])

Э + HNO3(k) = Si; C (CO2); Ge, Sn (xЭO2·yH2O)

Э + HNO3(p) = C, Si, Ge; Sn, Pb (Э(NO3)2)

Э + HCl = C, Si, Ge; Sn, Pb (ЭCl2), (Pb пассивируется).

Наиболее важными соединениями углерода является СН4 и СО2. СН4 является химически инертным газом. Огромные его количества находятся в природе в виде природного газа. Он широко используется в различных органических синтезах, а также в быту. СО2 представляет собой газ. Он проявляет кислотные свойства, являясь ангидридом угольной кислоты. Он используется в качестве восстановителя, в пищевой промышленности для газирования различных напитков, «сухой лед». Также большое практическое значение имеют соли не выделенной в свободном состоянии угольной кислоты Н2СО3. Из соединений кремния очень важен оксид SiO2. Это кислотный оксид. Он используется как восстановитель, а также в стекольной и цементной промышленности.

В свободном виде кремний в природе не встречается, а только в соединениях, важнейшим из которых является *кремнезем* SiO2. Кремний также входит в состав *полевого шпата* и *каолина.* Кремнезем является главным сырьем для производства стекла, цемента и керамики. Стекло получают из смеси песка SiO2, соды Na2CO3 и известняка CaCO3, которую нагревают до 1500°С. При этом протекают реакции:

Na2CO3 + SiO2 = Na2SiO3 + CO2;

CaCO3 + SiO2 = CaSiO3 +CO2.

Затем силикаты натрия и калия сплавляют с песком и получают стекло **Na2O**·**CaO**·**6SiO2.**

Если же вместо соды брать поташ К2CO3, то образуется тугоплавкое стекло **К2O**·**CaO**·**6SiO2.**

Чтобы придать стеклу нужную окраску, в него добавляют соответствующие оксиды металлов: оксиды железа придают стеклу зеленый цвет, кобальта – синий, меди – голубой, серебра – желтый и т.д. Если в состав стекла входит оксид свинца, то получают *хрусталь –* ценное стекло, обладающее большой лучепреломляющей способностью. Хрусталь хорошо шлифуется, после чего приобретает сильный блеск.

*Цемент* получают из известняка и глины. При этом используют и *мергель.* Эту смесь обжигают в специальных печах и полученную спекшуюся массу размалывают. Он широко используется в строительстве как вяжущий материал, который при смешивании с водой затвердевает. Условно различают два типа цемента по принципу их «свертывания» - *обычный* цемент и *портландский* цемент. Процесс «схватывания» обычного цемента, состоящего из силиката кальция, происходит вследствие образования карбоната кальция за счет углекислого газа воздуха:

CaO·SiO2 + CO2 + H2O = CaCO3 + H2SiO3.

При «схватывании» портландского цемента углекислота не участвует в процессе, а происходит гидролиз силикатов с последующим образованием нерастворимых кристаллогидратов:

Ca3SiO5 + H2O = Ca2SiO4 + Ca(OH)2;

Ca2SiO4 + 4H2O = Ca2SiO4·4H2O.

### Теория химического строения органических веществ. Зависимость свойств органических веществ от химического строения. Изомерия. Электронная природа химической связи в молекулах органических соединений, типы разрыва связи, понятие о свободных радикалах.

Создателем теории химического строения был великий русский химик А.М.Бутлеров. Основные положения своей теории он сформулировал в 1858-1861 г.г. Некоторая трудность для нас заключается в том, что создатель теории строения не формулировал пункт за пунктом положения своей теории в одном месте: они пронизывают все научное творчество самого Бутлерова и его учеников.

1. Атомы в органических молекулах связаны друг с другом в определенном порядке химическими силами. Этот порядок Бутлеров и называл химическим строением. Во времена Бутлерова лишь в общих словах называли эти силы «силами валентности»: в наше время выяснено, что силы валентности имеют электронную природу.
2. Строение можно изучить экспериментально, используя химические методы – анализ и синтез. В наше время при установлении строения широко используют также физические методы – разные виды оптической спектроскопии, рентгенографию, электронографию, определение дипольных моментов. Физические методы, в первую очередь рентгенография и электронография, позволяют определить реальное положение каждого атома в молекуле, получать как бы его фотографию. Это расположение согласуется с найденным чисто химическим путем. Поэтому мы чаще говорим просто о *строении молекул*, опуская прилагательное «химическое», которое обязательно употреблял Бутлеров.
3. Формулы строения выражают порядок химической связи атомов. В формулах строения (структурных формулах) символы элементов соединяют черточками, условно изображающими химическую связь, например:



Структурные формулы в развернутой записи (т.е. с обозначением каждого атома и каждой связи) уже при небольшом усложнении молекулы становится трудно читаемыми. Поэтому с самого начала необходимо привыкнуть к структурным формулам в сокращенной записи, например:



или



Как видно из приведенных примеров, при сокращенной записи рядом с атомом углерода помещают непосредственно связанные с ним атомы и группы, затем ставят черточку и после нее переходят к другому атому углерода, со стоящими при нем заместителями. Чтобы еще более сократить запись, иногда совсем опускают черточки: например, СН3СН(ОН)СН3.

При построении структурных формул органических соединений необходимо учитывать найденную опытным путем валентность элементов-органогенов. Так, валентность углерода 4, водорода 1, кислорода 2, галогенов 1. Азот, сера и фосфор могут находиться в разных валентных состояниях.

1. Каждое вещество имеет одну определенную формулу строения, отражающую порядок химической связи атомов в реально существующей молекуле. Это положение глубоко материалистично, философски правильно: в основе лежит реально существующий в природе объект – молекула, и структурная формула должна возможно точнее отразить этот объект. Выполнению этого требования подчинены все современные «усовершенствования» в написании формул органических веществ – введение в них обозначений электронных пар, стрелок, пунктиров, знаков заряда. Все это улучшает соответствие между формулой и реальной молекулой, т.е. отвечает принципам теории строения.
2. Связанные в молекуле атомы оказывают друг на друга взаимное влияние: свойство каждого атома в составе молекулы зависит не только от его собственной природы, но и от окружения, в котором этот атом находится. С взаимным влиянием атомов мы постоянно встречались во всем курсе органической химии. Пока ограничимся простейшим примером: и в молекуле воды, и в молекуле хлористого водорода имеется атом водорода, но сколь различны его свойства в обоих веществах!
3. Физические и химические свойства органических соединений определяются составом и строением их молекул. Во времена Бутлерова можно было судить лишь о химическом строении – порядке химической связи атомов. В настоящее время имеется возможность определять пространственное строение; определять распределение электрических зарядов – электронное строение. Все три особенности строения важны при рассмотрении свойств органических соединений.

Теория химического строения позволила понять природу изомерии: молекулы структурных изомеров имеют одинаковый состав, но различаются порядком связи атомов. Например, формула С2Н6О отвечает двум различным веществам: диметиловому эфиру и этиловому спирту.

Бутлеров не ограничился лишь теоретическим объяснении изомерии на основе теории строения. Он провел и ряд экспериментальных работ, подтвердив предсказания теории получением изобутана и третичного бутилового спирта.

### Гомологический ряд предельных углеводородов (алканов), их электронное и пространственное строение, *sp*³-гибридизация. Номенклатура алканов. Физические и химические свойства алканов (реакции галогенирования и окисления). Представления о механизме цепных реакций с участием свободных радикалов. Метан, его использование.

###### Алканы являются углеводородами, наиболее богатыми водородом, они насыщены им до предела. Отсюда название – *насыщенные* или *предельные* углеводороды. Их также называют *парафинами*. Общая черта в строении алканов и циклоалканов – *простая* или *одинарная* связь между атомамиуглерода. на образование этой связи затрачивается одна пара электронов, причем максимальное перекрывание орбиталей находится на линии, соединяющей центры атомов. Такую связь называют σ-связью, а электроны, образующие её – σ-электронами. Распределение электронной плотности σ‑ связи симметрично относительно оси, проходящей через центры связанных атомов. В молекулах насыщенных углеводородов атомы углерода находятся в состоянии sp³-гибридизации и каждый из них образует *четыре* σ-связи с углеродом или водородом. Состояние sp³-гибридизации характеризуется тетраэдрической конфигурацией, т.е. пространственное направление связей составляет 109º28’. Для алканов характерно структурное изомерия: различие в порядке связей. Для названия алканов используется рациональное номенклатура, но первые четыре представителя имеют тривиальные названия: это метан, этан, пропан, бутан. Первые четыре члена гомологического ряда являются газами, от С5 до С15 – жидкости , с С16 – твёрдые вещества. В гомологическом ряду алканов постепенно повышаются температуры кипения, плавления, а так же относительная плотность. Алканы с разветвлённой цепью кипят при более низких температурах, чем изомеры с нормальной цепью плотности всех алканов меньше единицы. Они практически не растворимы в воде, однако растворимы в эфире и других органических растворителях метан и этан практически лишены запаха, углеводороды С3 – С15 имеют хорошо известный запах бензина или керосина, высшие члены ряда лишены запаха из-за их малой летучести. В химическом отношении алканы малоактивны. Парафины вступают лишь в радикальные реакции замещения, идущие в довольно жёстких условиях. *К реакциям присоединения алканы не способны!*

###### Галогенирование:

###### CH4 + Cl2 → CH3Cl + Cl2 → CH2Cl2 + Cl2 → CHCl3 + Cl2 → CCl4 (hν)

Реакция идет по цепному механизму:

1. *Инициирование цепи:*

Cl2 → 2Cl∙

1. *Рост цепи:*

H3C:H + Cl∙ → H:Cl + H3C∙

H3C∙ +Cl:Cl → H3C:Cl + Cl∙

1. *Обрыв цепи:*

2Cl∙ → Cl2

2H3C∙ → CH3–CH3

H3C∙ + Cl∙ → CH3–Cl

1. Нитрование (р-ция Коновалова):

CH3CH2CH3 + HONO2 → CH3CH(NO2)CH3 + H2O (t=140°, p, 10%)

1. Крекинг: нагревание до 400°-600˚ сообщает молекулам достаточно энергии для того, чтобы произошел гомолитический разрыв С–С связи. При крекинге предельных углеводородов образуются более простые предельные и непредельные углеводороды. Наряду с собственно крекингом при термокаталитической обработке предельных углеводородов идут и другие процессы:

* *Дегидрирование –* отнятие водорода с превращением предельных углеводородов в непредельные.
* *Ароматизация* алканов и циклоалканов с превращением в ароматические углеводороды.
* *Изомеризация –* перестройка углеродого скелета (при действии AlCl3).

Метан используется в основном в качестве дешевого топлива. При горении он дает почти бесцветное пламя. Из метана получают ценные химические продукты: метанол, синтез-газ, формальдегид, ацетилен, различные хлорпроизводные. Этан используется при синтезе этилена. Пропан в смеси с бутаном используется в качестве топлива. Средние члены гомологического ряда используют как горючее для двигателей (бензин, керосин), а также в качестве растворителей. Высшие алканы – топливо для дизельных двигателей, смазочные масла и сырье для производства моющих средств.

### Этиленовые углеводороды (алкены); σ- и π-связи, *sp*²-гибридизация. Пространственная (геометрическая) изомерия. Номенклатура этиленовых углеводородов. Химические свойства (реакции присоединения водорода, галогенов, галогеноводородов, воды; реакции окисления и полимеризации). Правило Марковникова. Получение и использование этиленовых углеводородов.

*Алкенами* называются ненасыщенные углеводороды, содержащие в молекулах одну двойную связь. Простейшим представителем алкенов является этилен С2Н4, в связи, с чем соединения этого ряда называются также углеводородами ряда этилена. Часто применяется для них название *олефины.* Гомологический ряд алкенов имеет общую формулу СnН2n, т. е. как у циклоалканов. Таким образом, алкены и циклоалканы – изомеры, относящиеся к разным классам. Характерной особенностью строения алкенов является наличие в молекуле двойной связи >C=C<. Двойная связь образуется при помощи двух пар обобщенных электронов. Углеродные атомы, связанные двойной связью, находятся в состоянии sp²-гибридизации, каждый из них образует три σ-связи, лежащие в одной плоскости под углом 120º. Негибридизованные р-орбитали расположены перпендикулярно к плоскости σ-связей и параллельно друг другу и вследствие «бокового» перекрывания образуют вторую связь, называемую π-связью. Электронное облако π-связи лежит частично над плоскостью и частично под плоскостью, в которой лежат атомы. Для алкенов характерна структурная изомерия: различия в разветвлении цепи и в положении двойной связи, а также пространственная изомерия (цис- и трансизомеры). Тривиальные названия олефинов характеризуются добавлением окончания илен: этилен, пропилен и т.д., большое количество алкенов образуется при *крекинге и пиролизе нефти*. Другой важный способ – *дегидрирование алканов* (Cr2O3, t=450°–460°). Лабораторными способами получения является *дегидратация спиртов и дегидрогалогенирование*.

1. CH2=CH2 + Cl2 → CH2Cl–CH2Cl
2. CH3–CH=CH2 + HBr → CH3–CHBr–CH3
3. CH2=CH2 + H2O → CH3–CH2OH
4. CH2=CH2 + H2 → CH3–CH3 (Pt)
5. 3СН2=CH2 + 2KMnO4 + 4H2O → 3HOCH2CH2OH + 2MnO2 + 2КОН

Этилен является одним из важнейших полупродуктов для промышленности органического синтеза. Многие вещества, получаемые непосредственно из этилена, имеют практическое применение или используются для дальнейших синтезов. Пропилен используется для производства изопропилового спирта, ацетона, глицерина, полипропилена. Изобутилен используется для синтеза изооктана, полиизобутилена. Бутилены применяются для получения бутадиена – продукта для получения синтетического каучука.

### Общие понятия химии высокомолекулярных соединений (мономер, полимер, структурное звено, степень полимеризации). Полиэтилен. Полихлорвинил. Отношение полимеров к нагреванию, действию растворов кислот и щелочей. Использование полимеров.

Соединения с молекулярными массами от нескольких тысяч до миллионов получили название *высокомолекулярных (полимерных).* В настоящее время научились синтезировать много различных ВМС, нашедших применение для изготовления различных материалов: пластмасс, волокон, эластомеров. Для этих материалов очень важны *физико-механические свойства* – их прочность, эластичность, термостойкость и др. В результате изучения ВМС установлено, что их физико-механические свойства зависят, прежде всего, от *формы молекулы*, химический состав играет подчиненную роль. По форме молекул различают два крайних типа полимеров: *линейные (нитевидные)* и *трехмерные (объемные, глобулярные)*. Существует и много др. полимеров, занимающих промежуточное положение между этими крайними типами. Характерные особенности линейных полимеров – это способность образовывать прочные волокна и пленки, значительная эластичность, способность растворяться, а при повышении температуры – плавиться. Типичные представители линейных полимеров – каучук и его синтетические аналоги, полиамидные волокна. Трехмерные полимеры не плавятся, нерастворимы, значительно менее эластичны, чем линейные полимеры, часто даже хрупки. Линейные полимеры можно превратить в трехмерные, «сшивая» цепные молекулы в пространственную сетку. Именно такой процесс происходит при вулканизации каучука. Другие типичные представители трехмерных полимеров – фенолоформальдегидные и глифталевые смолы. Конечно, не только форма, но и химическая природа макромолекулы влияет на физико-механические свойства полимера. В зависимости от состава основной цепи различают полимеры *карбоцепные* (полимерная цепь состоит только из атомов углерода) и *гетероцепные* (в состав полимерной цепи входят атомы и др. элементов). Важный класс образуют *элементоорганические* полимеры, в которые помимо обычных элементов-органогенов входят и атомы др. элементов – кремния, фосфора, бора, титана и др. ВМС возникают в результате соединения множества молекул низкомолекулярных веществ – мономеров. Это может осуществляться путем полимеризации или поликонденсации. Соответственно полимеры по способам получения разделяют на *полимеризационные*  и *поликонденсационные.* Реакция полимеризации заключается в присоединении друг к другу большого числа молекул мономеров. Реакции полимеризации идут за счет присоединения к кратным связям или за счет раскрытия циклов. Цепной реакции дает толчок кокой-то *инициатор.* Инициатором часто служат вещества, легко распадающиеся на свободные радикалы. Большое значение в технике имеет совместная полимеризация смеси мономеров: такой процесс называется *сополимеризацией.* Меняя состав смеси мономеров, можно тонко регулировать свойства получаемых материалов.

**Полиолефины.** Особое значение приобрела полимеризация олефинов, при которой образуются ценные высокомолекулярные материалы.

*Полиэтилен –* это по существу насыщенный углеводород с молекулярной массой от 20 тысяч до миллиона. Он представляет собой прозрачный материал, обладающий высокой химической стойкостью, температура размягчения 100-130°С, предел прочности при растяжении 120-340 кг/см², имеет низкую тепло- и электропроводность.

CH2=CH2 → ∙∙∙–CH2–CH2–CH2–CH2–CH2–CH2–∙∙∙

*Полипропилен* получают из пропилена аналогично полиэтилену. Это прозрачный материал с температурой размягчения 160-170°С, предел прочности при растяжении 260-500 кг/см², обладающий хорошими электроизоляционными свойствами. Особенностью полимеризации является получение нескольких видов строения молекулы: *атактический полимер* (1), *синдиотактический полимер* (2), *изотактический полимер* (3):



*Полистирол* – бесцветный прозрачный материал, хорошо известный в виде различных изделий из «органического стекла». Температура размягчения атактического полистирола ~85°С, а изотактического 230°С, что позволяет использовать последний при более высоких температурах. Строение изотактического полистирола следующее:



**Виниловые полимеры.** Кроме углеводородов, способны полимеризоваться и многие другие соединения с двойной связью, носящие название *виниловых мономеров.* Их общая формула CH2=CH–X, где Х – хлор, CN, COOCH3 и др. Формула получаемых полимеров следующая:

∙∙∙–CH2–CH–CH2–CH–CH2–CH–CH2–CH–∙∙∙

| | | |

X X X X

*Поливинилхлорид* – прочный термопластичный материал, молекулярная масса 300–400 тысяч. При обычной температуре это твердый материал, однако его можно сделать мягким и гибким, смешивая с труднолетучими растворителями, так называемыми *пластификаторами.*

Широко используются *полиметилакрилат* (1)и *полиметилметакрилат* (2)*,* получаемые из эфиров ненасыщенных кислот – акриловой и метакриловой.

1. *nCH2=CH → ∙∙∙–CH2–CH–CH2–CH–CH2–CH–∙∙∙*

*| | | |*

*COOCH3 COOCH3  COOCH3 COOCH3*

*CH3 CH3  CH3  CH3*

*| | | |*

1. *nCH2=C → ∙∙∙–CH2–CH–CH2–CH–CH2–CH–∙∙∙*

*|  | | |*

*COOCH3 COOCH3  COOCH3 COOCH3*

Ценные материалы получаются при полимеризации нитрила акриловой кислоты (акрилонитрила):

*nCH2=CH → ∙∙∙–CH2–CH–CH2–CH–CH2–CH–∙∙∙*

| | | |

CN CN CN CN

Из *полиакрилонитрила* изготавливается волокно *нитрон* – искусственная шерсть.

*Поливинилацетат.*



*–CH2–CH–*

*|*

*O–CO–CH3*

В реакции поликонденсации участвуют обычно бифункциональные мономеры, молекулы которых присоединяются друг к другу с отщеплением какой-либо простой молекулы (обычно воды).

**Полиамиды:**

*Анид* получают из адипиновой кислоты и гексаметилендиамина:

nHOOC–(CH2)4–COOH + nH2N–(CH2)6–NH2 

→ [–OC–(CH2)4–CO–NH–(CH2)4–NH–]n + nH2O

*Капрон* получается из капролактама:



→ ∙∙∙–NH–(CH2)5–CO–NH–(CH2)5–CO–NH–(CH2)5–CO–∙∙∙

*Энант* получают при конденденсации ω-аминоэтановой кислоты. Это волокно имеет строение:

∙∙∙–NH–(CH2)6–CO–NH–(CH2)6–CO–NH–(CH2)6–CO–∙∙∙

**Полиэфиры.** При поликонденсации дикарбоновых кислот с многоатомными спиртами получают высокомолекулярные материалы полиэфирного типа.

*Лавсан* – полиэфир этиленгликоля и терефталевой кислоты:



HOOC– –COOH + HOCH2–CH2OH →



→ ∙∙∙–O–CH2–CH2–O–OC– –CO–∙∙∙

*Глифталевые смолы* получаются при поликонденсации глицерина и фталевой кислоты. Наличие трех гидроксильных групп дает возможность для построения *трехмерного* полимера:



Вместо глицерина можно применять и пентаэритрит С(СН2ОН)4 (*пентафталевые смолы)*. Наряду с фталевой кислотой вводят также насыщенные и ненасыщенные жирные кислоты. Глифталевые, пентафталевые смолы и продукты их модификации различными добавками объединены под общим названием *алкидные смолы.* Их растворяют в различных органических растворителях, добавляют красители и получают *эмали* и *лаки*, применяемые для окраски вагонов, станков, сельскохозяйственных машин. Алкидные смолы употребляют также при изготовлении типографических красок, линолеума, клеев. В этих областях применения имеет значение способность алкидных смол после высыхания давать прочные пленки.

**Фенолоформальдегидные смолы.** Искусственный материал, полученный поликонденсацией фенола с формальдегидом, явился первой пластмассой, полученной еще в прошлом столетии, но сохранившей свое значение и в наше время. По фамилии изобретателя англичанина Бакеленда этот материал получил название *бакелит.*

Поликонденсация фенола с формальдегидом проходит при длительном нагревании компонентов в присутствии кислотных или основных катализаторов. Сначала образуется прозрачная желтоватая жидкость, содержащая метилольные производные фенола. Эти продукты при дальнейшем нагревании конденсируются друг с другом, первоначально образуя малоразветвленный полимер типа:



Молекулярная масса нарастает постепенно. Если поликонденсацию остановить при достижении молекулярной массы 700 – 1000, то получается *резол –* твердая, очень хрупкая прозрачная масса, напоминающая янтарь. Этот материал легко растворяется в органических растворителях.

Такие растворы используют в качестве лаков. При повышении температуры до 60-90°С резол плавится, его применяют для изготовления *пресспорошков.* Рис.1



В процессе прессования идет дальнейшая поликонденсация резольной смолы с образованием трехмерного полимера – *резита* (см. рис. 1). Резит не плавится и не растворяется.

### Диеновые углеводороды, их строение, химические свойства и использование. Природный каучук, его строение и свойства. Синтетический каучук.

*Алкадиены* – соединения, содержащие в открытой углеродной цепи две двойные связи. Общая форма алкадиенов СnН2n-2 (как и ацетиленов). Следовательно, алкадиены изомерны алкинам. Изомерия алкадиенов в свою очередь обусловлена строением углеродного скелета и относительным расположением двойных связей. По взаимному расположению двойных связей различают следующие алкадиены: с *кумулированными* двойными связями (С=С=С)*,* с *сопряженными* двойными связями (С=С–С=С)*,* с *изолированными* двойными связями (С=С–С–С–С=С)*.* Наиболее промышленно важными алкадиенами являются  *бутадиен-1,3* и *изопрен*. Промышленными способами получения бутадиена-1,3 является дегидрирование бутана, а также по способу Лебедева (из этанола); изопрена – дегидрирование изобутилена. Как и для алкенов, для алкадиенов характерны реакции полимеризации и присоединения. Наиболее практически важными являются реакции полимеризации, т.к. в их основе лежит получение синтетических каучуков. При полимеризации изопрена получают полимер, похожий по строению элементарного звена на природный каучук.

nCH2=CH–CH=CH2  (–CH2–CH=CH–CH2–)n

nCH2=CH–CH(CH3)=CH2  (–CH2–C(CH3)=CH–CH2–)n

Чтобы получить каучук с определенными свойствами, часто используют реакцию сополимеризации – совместной полимеризации двух и более полимеров. Каучуки широко применяются в производстве резины. Чтобы превратить каучук в резину, его наполняют сажей, глиной и подвергают вулканизации. Вулканизация – сшивание различных цепей полимера. Чаще всего вулканизируют каучук с целью повышения прочности, эластичности, снижения растворимости.

### Ацетилен. Строение тройной связи (*sp*-гибридизация). Получение ацетилена карбидным способом и из метана. Химические свойства (реакции присоединения). Использование ацетилена.

*Алкины* – ненасыщенные углеводороды, содержащие в молекуле одну тройную связь. Общая формула – СnH2n-2. Главным фактором, характеризующим алкины, является наличие в молекуле тройной связи

– С ≡ С –

Углеродные атомы, образующие тройную связь, находятся в состоянии sp-гибридизации. Каждый из них образует две σ-связи, две негибридизованные р-орбитали расположены под прямым углом друг к другу и соответствующим орбиталям другого атома. Они попарно перекрываются, образуя две π-связи, расположенные в двух взаимно перпендикулярных плоскостях. Изомерия алкинов обусловлена разветвлением цепи и положением тройной связи: в этом у них сходство с алкенами. Но для алкинов невозможно существование *цис-транс*-изомеров, т.к. две σ-связи лежат на одной прямой. Основные способы получения: из дигалогенпроизводных алканов отщеплением галогенводорода при действии спиртового раствора КОН, взаимодействием алкилгалогенидов с ацетиленидами.

1. CH≡CH + Cl2 → CHCl=CHCl

CHCl=CHCl+ Cl2 → CHCl2–CHCl2

1. CH≡СH + HF → CH2=CHF
2. CH≡CH + H2 → CH2=CH2 + H2 → CH3–CH3
3. CH≡CH + HOH → [CH2=CHOH] → CH3CHO

Реакция протекает легче, чем для алкенов. Катализатором служит разбавленная серная кислота и соли двухвалентной ртути. Эта реакция была открыта М. Г. Кучеровым в 1881 г. и носит его имя.

На основе ацетилена развились многие отрасли промышленности органического синтеза.

### Главные представители ароматических углеводородов. Бензол. Электронное строение бензола и его химические свойства (реакции замещения и присоединения). Получение бензола в лаборатории и промышленности, его использование.

*Ароматическими углеводородами* называются вещества, в молекулах которого содержится одно или более бензольных колец. Простейшим представителем аренов является *бензол.* В 1865г. ученым Кекуле была предложена структура молекулы бензола. Главной особенностью ядра является то, что в нем нет ни настоящих простых, ни настоящих двойных связей: все шесть С–С связей одинаковы, а шесть π-электронов образуют устойчивую группировку – *электронный секстет*. Эта устойчивость создается сопряжением всех π-электронов. Объяснение эквивалентности всех связей было дано лишь с развитием квантовой теории химических связей. Каждый атом углерода находится в состоянии sp²-гибридизации, причем у каждого атома одна из негибридизованных р-орбиталей расположена перпендикулярно плоскости молекулы. При этом все они эквивалентны и образуют общую сопряженную π-систему. Оставшаяся от связи с соседними атомами углерода р-орбиталь каждого атома сориентирована в плоскости кольца и используется для связи с атомом водорода. Бензол – прозрачная бесцветная жидкость с характерным запахом. Не смешивается с водой, но смешивается со многими органическими растворителями, сам бензол является хорошим растворителем. Горит коптящим пламенем. Ядовит.

В промышленности получают риформингом нефти. В чистом виде основная реакция – дегидрогенизация гексана:

С6Н14 → С6Н6 + 4Н2 (t, p).

Другим важным методом является тримеризация ацетилена под давлением.

**Химические свойства**:

1. *AlCl3 + Cl2 ↔ Clδ+ [AlCl4]δ–*

С6Н6 + Cl2 → C6H5Cl + HCl

1. *HNO3 + H2SO4 ↔ NO2δ+[HSO4]δ– + H2O*

С6Н6 + HNO3 → C6H5NO2 + H2O

1. *2H2SO4 ↔ SO3Hδ+[HSO4]δ– + H2O*

С6Н6 + H2SO4 → C6H5SO3H + H2O

1. AlCl3 + RCl ↔ Rδ+[AlCl4]δ–

С6Н6 + RCl → C6H5R + HCl

1. С6Н6 + 3H2 → C6H12 Pt; t, p.
2. С6Н6 + 3Cl2 → C6H6Cl6 УФ-облучение.

Производные бензола, которые можно рассматривать как продукты замещения атомов водорода бензола алкильными радикалами, называются *гомологами.* Заместители оказывают влияние на физические свойства бензола: температура кипения изомеров с разветвленными боковыми цепями ниже, чем с нормальными. К химическим свойствам добавляются химические свойства заместителей.

Арены применяются как химическое сырье для получения лекарств, пластмасс, красителей, ядохимикатов и многих других органических веществ, широко используются арены как растворители.

### Углеводороды в природе: нефть, природный и попутные газы. Переработка нефти: перегонка и крекинг. Использование нефтепродуктов в химической промышленности для получения различных веществ.

Основными источниками углеводородов являются природный и попутные нефтяные газы, нефть и уголь.

Природный газ. В состав природного газа входит в основном метан (около 93%). Кроме метана природный газ содержит еще и другие углеводороды, а также азот, СО2, и часто – сероводород. Природный газ при сгорании выделяет много тепла. В этом отношении он значительно превосходит другие виды топлива. Поэтому 90% всего количества природного газа расходуется в качестве топлива на местных электростанциях, промышленных предприятиях и в быту. Остальные 10% используют как ценное сырье для химической промышленности. С этой целью из природного газа выделяют метан, этан и другие алканы. Продукты, которые можно получить из метана имеют важное промышленное значение.

Попутные нефтяные газы. Они растворены под давлением в нефти. При ее извлечении на поверхность давление падает, и растворимость уменьшается, в результате чего газы выделяются и нефти. Попутные газы содержат метан и его гомологи, а также негорючие газы – азот, аргон и СО2. Попутные газы перерабатывают на газоперерабатывающих заводах. Из них получают метан, этан, пропан, бутан и газовый бензин, содержащий углеводороды с числом атомов углерода 5 и больше. Этан и пропан подвергают дегидрированию и получают непредельные углеводороды – этилен и пропилен. Смесь пропана и бутана (сжиженный газ) применяют как бытовое топливо. Газовый бензин добавляют к обычному бензину для ускорения его воспламенения при запуске ДВС.

Нефть – жидкое горючее ископаемое темно-бурого цвета с плотностью 0,70 – 1,04 г/см³. Н*ефть представляет собой сложную смесь веществ – преимущественно жидких углеводородов.* По составу нефти бывают парафиновыми, нафтеновыми и ароматическими. Однако наиболее часто встречается нефть смешанного типа. Кроме углеводородов, в состав нефти входят примеси органических кислородных и сернистых соединений, а также вода и растворенные в ней кальциевые и магниевые соли. Содержатся в нефти и механические примеси – песок и глина. Нефть – ценное сырье для получения высококачественных видов моторного топлива. После очистки от воды и других нежелательных примесей нефть подвергают переработке. Основной способ переработки нефти – *перегонка.* Она основана на разнице температур кипения углеводородов, входящих в состав нефти. Поскольку нефть содержит сотни различных веществ, многие из которых имеют близкие температуры кипения, выделение индивидуальных углеводородов практически невозможно. Поэтому перегонкой нефть разделяют на фракции, кипящие в довольно широком интервале температур. Перегонкой при обычном давлении нефть разделяют на четыре фракции: *бензиновую* (30–180°С)*, керосиновую* (120–315°С)*, дизельную* (180–350°С)и *мазут* (остаток после перегонки). При более тщательной перегонке каждую из этих фракций можно разделить еще на несколько более узких фракций. Так, из бензиновой фракции (смесь углеводородов С5 – С12) можно выделить *петролейный эфир* (40–70°С)*,* собственно *бензин* (70–120°С)и *лигроин* (120–180°С). В состав петролейного эфира входят пентан и гексан. Он является прекрасным растворителем жиров и смол. Бензин содержит неразветвленные предельные углеводороды от пентанов до деканов, циклоалканы (циклопентан и циклогексан) и бензол. Бензин после соответствующей переработки применяется в качестве горючего для авиационных и автомобильных ДВС. Лигроин, содержащий в своем составе углеводороды С8 – С14 и керосин (смесь углеводородов С12 – С18) используют как горючее для бытовых нагревательных и осветительных приборов. Керосин в больших количествах (после тщательной очистки) применяют в качестве горючего для реактивных самолетов и ракет. *Дизельная фракция* нефтеперегонки – горючее для дизельных двигателей. *Мазут* представляет собой смесь высококипящих углеводородов. Из мазута путем перегонки под уменьшенным давлением получают смазочные масла. Остаток от перегонки мазута называется *гудроном.* Из него получают *битум.* Эти продукты используются в дорожном строительстве. Мазут применяют и как котельное топливо.

Каменный уголь. Переработка каменного угля идет по трем основным направлениям: *коксование, гидрирование* и *неполное сгорание.* *Коксование* происходит в коксовых печах при температуре 1000–1200°С. При этой температуре без доступа кислорода каменный уголь подвергается сложнейшим химическим превращениям, в результате которых образуется *кокс* и летучие продукты. Остывший кокс отправляют на металлургические заводы. При охлаждении летучих продуктов (коксовый газ) конденсируются *каменноугольная смола* и *аммиачная вода*. Несконденсированными остаются аммиак, бензол, водород, метан, СО2, азот, этилен и др. Пропуская эти продукты через раствор серной кислоты выделяют сульфат аммония, который используется в качестве минерального удобрения. Бензол поглощают растворителем и отгоняют из раствора. После этого коксовый газ используется как топливо или как химическое сырье. Каменноугольная смола получается в незначительных количествах (3%). Но, учитывая масштабы производства, каменноугольная смола рассматривается как сырье для получения ряда органических веществ. Если от смолы отогнать продукты, кипящие до 350°С, то остается твердая масса – *пек.* Его применяют для изготовления лаков. *Гидрирование* угля осуществляется при температуре 400–600°С под давлением водорода до 25 МПа в присутствии катализатора. При этом образуется смесь жидких углеводородов, которая может быть использована как моторное топливо. Достоинством этого метода является возможность гидрирования низкосортного *бурого угля.* *Неполное сгорание* угля дает оксид углерода (II). На катализаторе (никель, кобальт) при обычном или повышенном давлении из водорода и СО можно получить бензин, содержащий предельные и непредельные углеводороды:

nCO + (2n+1)H2 → CnH2n+2 + nH2O;

nCO + 2nH2 → CnH2n + nH2O.

Если сухую перегонку угля проводить при 500–550°С, то получают *деготь*, который наряду с битумом используется в строительном деле как связующий материал при изготовлении кровельных, гидроизоляционных покрытий (рубероид, толь и др.).

На сегодняшний день существует серьезная опасность экологической катастрофы. На земле практически нет места, где природа не потерпела бы от деятельности промышленных предприятий и жизнедеятельности человека. При работе с продуктами перегонки нефти нужно следить, чтобы они не попадали в почву и водоемы. Почва, пропитанная нефтепродуктами, теряет плодородие на многие десятки лет, и его очень трудно восстановить. Только за 1988 г. при повреждении нефтепроводов в одно из крупнейших озер попало около 110000 т нефти. Известны трагические случаи слива мазута и нефти в реки, в которых происходит нерест ценных пород рыб. Серьезную опасность загрязнения воздуха представляют ТЭС, работающие на угле, - они являются основным источником загрязнения. Отрицательно воздействуют на водоемы ГЭС, работающие в равнинах рек. Хорошо известно, что автомобильный транспорт сильно загрязняет атмосферу продуктами неполного сгорания бензина. Перед учеными стоит задача к минимуму сократить степень загрязнения окружающей среды!

### Предельные одноатомные спирты. Строение и номенклатура. Химические свойства одноатомных спиртов (реакции замещения, дегидратации и окисления). Промышленные и лабораторные способы синтеза этанола, его использование. Многоатомные спирты: этиленгликоль и глицерин, их использование.

Продукты замещения водорода в углеводородах гидроксильной группой называют ***спиртами****.* Общая формула спиртов R–OH. Гидроксильные производные ароматических углеводородов называют *ароматическими спиртами* в том случае, если гидроксильная группа находится в боковой цепи, и *фенолами*, если гидроксогруппа связана с углеродом ядра. По характеру углеводородного радикала алифатические спирты делятся на *насыщенные* и *ненасыщенные.* В зависимости от числа гидроксогрупп в молекуле различают *одноатомные, двухатомные* и *многоатомные спирты.* Углеродный атом способен прочно удерживать только одну гидроксильную группу; не может гидроксил стоять и при кратной связи, хотя из этих правил есть исключения.

Изомерия спиртов обусловлена строением радикала (изомерия углеродного скелета) и положением гидроксила (изомерия положения). По положению гидроксила в молекуле, в зависимости от того, с каким атомом углерода связан (с первичным, вторичным или третичным) различают *первичные, вторичные* и *третичные* спирты.

Широко используется *рациональная* номенклатура спиртов. Название производится от соответствующего углеводородного радикала с добавлением слова «спирт». Это удобно в случае несложных радикалов: метиловый спирт. Более сложный по строению спирт можно рассматривать как производное метилового спирта - карбинола (*карбинольная номенклатура*). По *современным международным правилам* к названию углеводорода добавляется окончание **ол** и цифра, обозначающая атом углерода, у которого стоит гидроксил.

Общими свойствами получения спиртов является *гидратация олефинов в кислой среде, гидролиз галогенпроизводных, восстановление карбонильных соедининий.*

Функциональная группа спиртов – гидроксил – обуславливает главные химические свойства этих соединений. Спирты отличаются большой химической активностью. Вследствие многообразия реакций спиртов и доступности сырья для их получения спирты являются ценным исходным материалом для синтеза многих алифатических соединений. Связи С–О–Н поляризованы, причем отрицательным концом диполя является кислород, как наиболее электроотрицательный элемент. На атомах углерода и водорода имеются частичные положительные заряды. Такой электронный характер гидроксогруппы предопределяет ее склонность к реакциям гетеролитического типа, в ходе которых может разрываться либо связь С–О, либо связь О–Н.

Спирты - практически нейтральные вещества: они не изменяют окраски индикаторов, не вступают в реакции ни с водными растворами щелочей, ни с разбавленными кислотами. Однако в определенных реакциях они проявляют свойства очень слабых кислот и оснований, т.е. являются амфотерами, подобно воде. Кислотные свойства спиртов выражены несколько слабее, чем у воды, хотя связь кислород–водород поляризована: Оδ––Нδ+. Алкильные группы отталкивают от себя электроны, снижая тем самым легкость отщепления протона по сравнению с водой. У третичных спиртов кислотные свойства выражены наиболее слабо. Если же в радикал спирта ввести электроноакцепторный атом, то кислотные свойства усиливаются. Примером может служить перфторпроизводное триметилкарбинола, кислотные свойства его заметно выражены (разлагает соли угольной кислоты).

2C2H5OH + 2Na → 2C2H5ONa + H2.

Основные свойства спиртов проявляются в их взаимодействии с сильными кислотами. При этом спирты подобно воде дают соль оксония:

**CH3–OH + HBr → [CH3–OH2]+Br–** .

1. R–O–Na + R’I → R–O–R’ + NaI
2. ROH + HBr ↔ RBr + H2O
3. CH3CH2OH + HOSO3H ↔ CH3CH2–OSO3H + H2O
4. 2CH3OH + SO3 → (CH3)2SO2 + H2O
5. CH3COOH + HOC2H5 ↔ CH3COOC2H5 + H2O
6. CH2=CH2  H3CH2OH  (CH3CH2)2O
7. Окисление первичных → альдегид, кислота.
8. Окисление вторичных → кетон.

Главное промышленное применение метилового спирта – получение формальдегида. Он используется также для синтеза метилирующих средств (хлористого метила, диметилсульфата), получения уксусной кислоты. Также используется как растворитель. Этиловый спирт является сырьем для получения синтетического каучука. Также он используется как растворитель для экстракции и кристаллизации, для изготовления лаков и красок, для консервирования анатомических препаратов, как дезинфицирующее средство, для изготовления лекарственных веществ, в парфюмерной промышленности для изготовления одеколона и духов. Большие количества спирта расходуются для синтеза эфира, сложных эфиров органических кислот, хлороформа, йодоформа и др. Пропиловые, бутиловые и амиловые спирты используются в качестве растворителей. Высшие жирные спирты применяются в качестве ПАВ: антииспарителей (защита водоемов), пенообразователей и др. Диэфиры на основе высших жирных спиртов – хорошие смазочные масла для авиационных двигателей. В большом количестве высшие жирные спирты используются для получения синтетических моющих средств. На основе высших жирных спиртов получают четвертичные аммониевые соли, микродобавки которых в воду обеззараживают ее. Циклогексанол используется в промышленности для получения синтетических волокон *капрон* и *найлон*.

Наиболее важное значение из многоатомных спиртов имеют *этиленгликоль* (двухатомный) и *глицерин* (трехатомный). Этиленгликоль – бесцветная жидкость, которая смешивается с водой в любых соотношениях. Гликоли как и одноатомные спирты не изменяют окраски индикатора, но обладают несколько более кислотным характером по сравнению с одноатомными спиртами. Соли образуются при действии не только щелочных металлов, но и гидроксидов тяжелых металлов. Причиной легкого образования гликолятов тяжелых металлов является не только повышенная кислотность этиленгликоля, но и повышенная устойчивость этих гликолятов, имеющих характер внутрикомплексных соединений:

H

|

СН2 – O O – CH2

CH2 – OH | \ / |

2 | + Cu(OH)2 = | Cu  | +2H2O

CH2 – OH | / \ |

CH2 – O O – CH2

|

H

Гидроксильные группы в этиленгликоле могут замещаться на галоген. При действии хлористого или бромистого водорода замещается одна гидроксогруппа и получается галогенгидрин. Вторая гидроксогруппа замещается труднее – под действием PCl5 или SOCl2. Этиленгликоль образует простые и сложные эфиры. Водный 50%-ный раствор этиленгликоля используется в качестве незамерзающей жидкости (антифриз) для охлаждения автомобильных двигателей.

Глицерин – вязкая гигроскопическая жидкость сладкого вкуса, смешивающаяся с водой в любых соотношениях. Глицерин входит в состав жиров и других веществ, образующих животные ткани. По своим свойствам глицерин подобен этиленгликолю: легко дает с гидроксидами тяжелых металлов глицераты; гидроксильные группы обмениваются на галоген, дает простые и сложные эфиры. Эфир глицерина и азотной кислоты – тринитрат глицерина по ошибке называют “нитроглицерином”. При обычных условиях это жидкость, чувствительная к удару, является сильно взрывчатым веществом. Разложение нитроглицерина – сильно экзотермическая реакция, при этом выделяется большое количество газов:

4CH2(ONO2)CH(ONO2)CH2(ONO2) = 12CO2 + 6N2 + 10H2O + O2

Для повышения стабильности нитроглицерина и обеспечения безопасности в обращении нитроглицерином пропитывают пористую массу и готовят так называемые *динамиты*. Они используются в военном и горном деле.

Благодаря гигроскопичности глицерин используется в качестве увлажняющего средства при изготовлении фармацевтических препаратов и косметических средств, а также в кожевенной и текстильной промышленности. В пищевой промышленности его применяют для подслащивания ликеров и др.

Из непредельных спиртов наибольшее промышленное значение имеет *аллиловый спирт* СН2=СН–СН3 . Получают в промышленности из пропилена высокотемпературным хлорированием и последующим гидролизом. Аллиловый спирт является промежуточным продуктом для синтеза глицерина.

### Фенол, его строение. Сравнение химических свойств фенола со свойствами предельных одноатомных спиртов. Кислотные свойства фенола. Влияние гидроксильной группы на реакции замещения в ароматическом ядре. Получение и применения фенола.

*Фенолы* - гидроксилсодержащие ароматические соединения, в молекулах которых гидроксил связан непосредственно с углеродным атомом бензольного ядра. Общая формула: Ar–OH. Гидроксогруппа и бензольное ядро оказывают большое влияние друг на друга: неподеленная пара кислорода вступает в сопряжение с π*-*электронами ядра (1). В результате электронная плотность переходит частично на связь С–О, увеличивая при этом электронную плотность в *о*- и *п*-положениях в ядре. Электронная пара связи О–Н сильнее притягивается к атому кислорода, способствуя тем самым созданию положительного заряда на атоме Н гдроксогруппы и отщеплению его в виде протона (2). В результате этого фенолы проявляет более сильный кислотный характер по сравнению со спиртами:



Фенолы – высококипящие жидкости или кристаллические вещества, обладающие сильным характерным запахом. Плотность около 1.

Свойства гидроксила

Фенол > Вода > Cпирт

1. C6H5ОН **+** NaOH → C6H5ОNa + H2O
2. 2C6H5ОН + 2Na → 2C6H5ОNa + H2
3. C6H5ОNa + CO2 + H2O → C6H5ОН + NaHCO3
4. Ar–OH + RX → Ar–O–X + NaX
5. C6H5ОН + Cl–CO–CH3 → C6H5–О–CO–CH3 + HCl
6. C6H5ОН + Zn → C6H6 + ZnO

Свойства бензольного ядра

1. C6H5ОН + 3Br2 → C6H2Br3OH + 3HBr
2. C6H5ОН + Cl2 → *о-*C6H4ClОН + *п-*C6H4ClОН
3. C6H5ОН +3HNO3 (к) → C6H2(NO2)3ОН + 3H2O
4. C6H5ОН + HNO3(p) → *о-*C6H4NO2ОН + *п-*C6H4NO2ОН
5. C6H5ОН + CH2C(CH3)CH3 → (CH3)3C–C6H4ỢOH

Фенол применяется для производства красителей пикриновой кислоты и особенно для получения пластмасс – фенолоформальдегидных смол. Растворы фенола используются для дезинфекции.

### Альдегиды, их строение, номенклатура, химические свойства (реакции окисления и восстановления). Получение и использование муравьиного и уксусного альдегидов. Фенолформальдегидные смолы.

Соединения, в молекулах которых карбонильная группа связана с одним органическим радикалом и с атомом водорода называются *альдегидами.* Соединения, в которых карбонильная группа связана с двумя органическими радикалами, называются *кетонами.* В функциональной группе альдегидов и кетонов связь между углеродом и кислородом двойная. Углеродный атом карбонильной группы находится в состоянии sp2-гибридизации и его конфигурация является плоской. В отличие от двойной С=С связи, вследствие большей ЭО кислорода по сравнению с углеродом, связь поляризована за счет смещения электронной плотности π-связи к кислороду:

>Сδ+ = Оδ–

Полярность сказывается на физических и химических свойствах. Многие альдегиды и кетоны хорошо растворимы в воде. Низшие альдегиды обладают резким запахом, многие высшие альдегиды и кетоны обладают приятным запахом и используются в парфюмерии.

**Реакции присоединения:**

1. R–CHO + 2H → R–CH2–OH R’R”C=O + 2H → R’R”CH–OH

2. –Cδ+– + :CN → –C–CN + H+ → –C–CN

|| |  |

Oδ–  O–  OH

3. H2CО+ H2O → H2C–(OH)2

OH HCl OR’

4. R–CHO + R’OH → R–C< + R’OH —→ R–C< + H2O

| OR’ |  OR’

H  H

5. R–COH + Ag2O → R–COOH + 2Ag

**Реакции замещения кислорода карбонильной группы.**

*Формальдегид:* в промышленности формальдегид получают из метилового спирта. Пары спирта вместе с воздухом пропускают над раскаленной медью:

2СН3ОН + 2О2 → 2СН2О + 2H2O К-р: Cu

Другим важным способом является неполное окисление метана:

СН4 + О2 →СН2О + H2O к-р: t=400°

Используется для различных синтезов. Обладает токсичностью для микроорганизмов и применяется как дезинфицирующее средство. Используется в кожевенной промышленности, для хранения медицинских препаратов и т. д.

*Ацетальдегид:* в промышленности получают из ацетилена по реакции Кучерова и окислением этанола. Современным способом получения является каталитическое окисление этилена:

СН2=СН2 + ⅛О2 → СН3–СНО К-р: PdCl2

Используется для получения уксусной кислоты, этилацетата, “сухого спирта” (метальдегида) и этилового спирта.

*Ацетон:* в промышленности получают каталитической кетонизацией уксусной кислоты, дегидрированием изопропилового спирта, прямым окислением пропилена:

СН2=СН–СН3 + ⅛О2 → СН3–СО–СН3 К-р: PdCl2, Cu2Cl2

Ацетон применяется как растворитель для лаков, кинопленки, для получения искусственного ацетатного волокна, ацетилена, а также во многих синтезах.

### Карбоновые кислоты. Строение карбоксильной группы. Химические свойства карбоновых кислот. Муравьиная кислота, ее восстановительные способности. Уксусная и стеариновая кислоты, их применение. Олеиновая кислота как представитель непредельных карбоновых кислот. Мыла как соли высших карбоновых кислот.

*Карбоновыми кислотами* называются соединения, содержащие в молекуле группу –СООН , носящую название карбоксильной, происходящее от названий составляющих ее групп: карбонильной –СНО, гидроксильной –ОН. По числу карбоксильных групп кислоты делятся на одноосновные, двухосновные и многоосновные. По характеру радикала – на предельные, непредельные, ароматические и т. д. Изомерия обусловлена строением углеводородного радикала. Для низших членов ряда наиболее употребительны тривиальные названия. Кислоты имеют высокие температуры кипения и плавления, что обусловлено наличием водородных связей. Низшие кислоты обладают острым кислым запахом, высшие запаха не имеют. Низшие кислоты хорошо растворимы в воде, но с увеличением радикала растворимость уменьшается.

Карбоксильная группа содержит в себе карбонильную и гидроксильную группы. Вследствие близкого расположения они оказывают сильное влияние друг на друга. Гидроксогруппа кислот легче отщепляет протон водорода, чем гидроксогруппа спиртов. Причина усиления кислотности – полярная карбонильная группа. Карбонильный атом углерода, несущий положительный заряд, стремится погасить дефицит электронов, притягивая электронные пары не только связей R–C и С=О, но и свободные электронные пары кислорода гидроксильной группы. Поэтому гидроксильный кислород сильнее оттягивает электронную пару связи О–Н (1), усиливая положительный заряд на водороде (2):



**Химические свойства:**

1. RCOOH + NaOH → RCOONa + H2O
2. 2RCOOH + Mg → (RCOO)2Mg + H2
3. RCOONa + HCl(p) → RCOOH + NaCl

H2SO4

1. RCOOH + H2SO4(к) – не идет ( HCOOH —→СO + H2O)
2. Реакция ацилирования:

Путем замещения гидроксильной группы различными группами можно получить функциональные производные кислот: аммиак-аммонийные соли, галогенангидриды, сложные эфиры, амиды, нитрилы и др. При гидролизе всех производных кислот получаются исходные кислоты.

Кислоты находят широкое применение в промышленности. Муравьиная кислота применяется в текстильной и кожевенной промышленности; уксусная – в быту, при производстве специального шелка, красителей, сложных эфиров, ацетона; щавелевая – в крашении, при производстве красителей, в кожевенной промышленности. Высшие кислоты применяются при производстве мыла, каучука и резиновых изделий, линолеума, смазочных масел. Также кислоты широко используются в различных синтезах.

### Сложные эфиры, их номенклатура. Получение сложных эфиров и их гидролиз. Применения сложных эфиров. Синтетические волокна на основе сложных эфиров. Жиры как представители сложных эфиров, их роль в природе и свойства. Химическая переработка жиров.

*Сложные эфиры* являются наиболее важными функциональными производными кислот с общей формулой R – CO – O – R’, т.е. их можно рассматривать как производные кислот, у которых гидроксил замещен алкоксильной группой. Изомерия сложных эфиров обусловлена строением радикалов, связанных с *ацилатной* группой



Сложные эфиры широко распространены в природе. Аромат многих цветов, плодов, ягод обусловлен присутствием в них сложных эфиров. Чрезвычайно распространены в растительном и животном мире относящиеся к сложным эфирам *жиры.*

Эфиры низших одноатомных спиртов и низших кислот – летучие жидкости с приятным запахом цветов, ягод. Этилформиат имеет запах рома, изоамилацетат – запах груш, этилбутират – запах абрикосов, изоамилбутират – запах ананасов, бензилацетат – запах жасмина и др. Из-за их запаха эти эфиры используются в парфюмерной и пищевой промышленности как «фруктовые эссенции». Эти эфиры мало растворимы в воде, хорошо растворяются в органических растворителях, сами являются растворителями. Температуры кипения сложных эфиров ниже, чем у соответствующих кислот, так как им не присуща ассоциация.

Важнейший способ получения сложных эфиров – взаимодействие карбоновых кислот со спиртами – ***реакция этерификации.***

**RCOOH + R’OH ↔ RCOOR’ + H2O.**

В качестве катализаторов применяют конц. H2SO4 , газообразный HCl, BF3 и др. Влияние кислотного катализатора заключается в протонировании карбонильного кислорода и, следовательно, в увеличении положительного заряда на атоме углерода карбоксильной группы, что делает его более способным к присоединению нуклеофильного реагента – спирта:



Реакция этерификации обратима. Избыток спирта или кислоты благоприятствует сдвигу равновесия вправо. Увеличить выход эфира можно также постоянным выведением одного из образующихся веществ из сферы реакции. Скорость реакции этерификации зависит от природы спирта и кислоты, а именно – с каким атомом углерода связана гидроксильная группа (первичным, вторичным или третичным) и каково строение углеродной цепи, связанной с карбоксильной группой. Объемистые радикалы создают пространственные затруднения и мешают образованию промежуточных продуктов присоединения. Особенно плохо подвергаются этерификации третичные спирты.

**Химические свойства:**

1. *Действие воды (гидролиз):*

R – CO – OR’ + HOH ↔ RCOOH + R’OH

1. *Реакция переэтерификации:*

R – CO – OR’ + R”OH ↔ R – CO – OR” + R’OH

1. *Действие аммиака (аммонолиз):*

CH3 – CO – OC2H5 + NH3 → CH3 – CO – NH2 + C2H5OH

1. *Восстановление*

R – CO – OR’ ↔ R – CH2OH + R’OH

В состав растительных и животных организмов наряду с белковыми веществами и углеводами входят жиры и жироподобные вещества. Главной составной частью растительных и животных жиров являются сложные эфиры глицерина и высших жирных кислот – триглицериды пальмитиновой, стеариновой, олеиновой, линолевой и др. Химическая природа жиров бала установлена в первой четверти XIX века Шеврелем. Во всех жирах остаток спирта один и тот же (остаток глицерина): разница между жирами обусловлена остатками кислот. Жиры не имеют резкой температуры плавления и, предварительно размягчаясь, плавятся в определенном интервале температур. Жиры легко растворяются в органических растворителях; они практически нерастворимы в воде, но могут образовывать с ней стойкие эмульсии в присутствии ПАВ (молоко). При длительном хранении на воздухе, под действием влаги и света жиры прогоркают – приобретают неприятный запах и вкус, при этом повышается и их кислотность.

В промышленности реакция гидролитического расщепления жиров широко используется для получения глицерина и жирных кислот или их солей, т.е. мыла. Расщепление производят как в кислой, так и в щелочной среде. В первом случае образуется глицерин и смесь свободных кислот – стеарин:

СН2 – ОСОС17Н35 Глицерин

СН – ОСОС15Н31 → Стеариновая кислота Стеарин

СН2 – ОСОС15Н31 Пальмитиновая кислота

В щелочной среде наряду с глицерином получают соли этих кислот – *мыла*.

Очень важной реакцией, имеющей промышленное значение, является реакция *гидрогенизации жиров* – превращение жидких жиров в твердые. Сущность этой реакции состоит в присоединения водорода к непредельным кислотам и превращение их в предельные (Ni, 200°C, 15 кгс/см²):

СН2 – ОСОС17Н35 СН2 – ОСОС17Н35

СН – ОСОС15Н31 + 6Н2 =  СН – ОСОС17Н35

СН2 – ОСОС15Н31 СН2 – ОСОС17Н35

Лучшие сорта гидрированного жира используются для получения маргарина. *Маргарин* представляет собой эмульсию гидрированного жира, животного жира (говяжьего) или растительного масла в молоке. По виду и запаху продукт напоминает сливочное масло: для придания желтого цвета в него добавляют яичный желток, а для придания характерного запаха – дикетон *диацетил* СН3СОСОСН3.

### Углеводы, их классификация. Моносахариды. Глюкоза, ее строение, химические свойства (реакция окисления и восстановления). Роль в природе. Сахароза, ее гидролиз

Впервые глюкоза была получена в 1811 г. русским химиком Г.З.Кирхгофом при гидролизе крахмала. В конце 60-х годов прошлого столетия А.А.Колли доказал, что в молекуле глюкозы имеется пять гидроксильных групп. Шестой атом кислорода, очевидно, должен входить в состав альдегидной группы, поскольку глюкоза дает многие качественные реакции на альдегидную группу – окисляется оксидом серебра (1), присоединяет синильную кислоту (4):

Химические свойства:



1. Спиртовое брожение. Эта реакция характерна для гексоз. Она осуществляется с помощью биологических катализаторов – *ферментов.* При сбраживании гексозы превращаются в этиловый спирт. Для пентоз брожение не характерно.

C6H12O6 → 2CO2 + 2C2H5OH

Наличие неразветвленной цепи углеродных атомов в глюкозе вытекает из ее превращения под действием иодоводорода в 2-иодгексан с нормальной цепью углеродных атомов (2). Образование в результате ацилирования (3) и алкилирования (5) соответственно *пентаацетил-* и *пентаметилглюкозы* также доказывает существование в глюкозе пяти гидроксогрупп. В конце прошлого столетия в классических работах Э.Фишера была установлена конфигурация природной глюкозы, выражаемая следующей проекционной формулой (см. рис. 2).

Однако некоторые свойства моносахаридов не могут быть объяснены формулой альдегидоспирта. Так глюкоза вступает не во все реакции, характерные для альдегидов. Свойства глюкозы, которые не могут быть объяснены при рассмотрении альдегидной формулы глюкозы, находят свое объяснение, если придать ей циклическую формулу. Эту форму называют также окисной, или полуацетальной. Эта форма является таутомерной модификацией, находящейся в равновесии с альдегидной формой.

Рис. 2



Сущность таутомерного перехода заключается в том, что атом водорода гидроксила при пятом атоме углерода перемещается к кислороду карбонильной группы:



—→

Зная строение моносахаридов, легко понять их химические свойства (см. выше).

Глюкозу называют также *виноградным сахаром,* поскольку она содержится в виноградном соке. Кроме винограда глюкоза находится и в других сладких плодах и вообще в разных частях растений. Не менее распространена глюкоза и в животном мире: около 0,1% ее содержится в крови. Глюкоза разносится кровью по всему телу и служит источником энергии для организма.

При нагревании моносахаридов со спиртами в присутствии кислотных катализаторов образуются, как мы уже знаем, гликозиды. Роль спиртового компонента в этой реакции может взять на себя, в частности, и вторая молекула моносахарида. В результате такой реакции от двух молекул моносахарида отщепляется вода и образуется *дисахарид:*

2С6Н12О6 → С12Н22О11 + Н2О.

При гидролизе дисахаридов, они распадаются на соответствующие моносахариды. Важнейший из дисахаридов – сахароза – состоит из остатков α-глюкозы и β-фруктозы. Сахароза очень распространена в природе. Это химическое название обычного сахара, называемого также *тростниковым* или *свекловичным.* Получают сахарозу из сахарного тростника, произрастающего в тропиках, или из сахарной свеклы (содержит 12-15% сахарозы).

Сахарную свеклу измельчают в стружку и извлекают из нее сахарозу горячей водой в специальных аппаратах, называемых диффузорами. Полученный раствор обрабатывают известью для осаждения примесей, а перешедшую частично в раствор гидроокись кальция осаждают пропусканием углекислого газа. Далее после отделения осадка раствор упаривают в вакуум-аппаратах. Так получается мелкокристаллический песок-сырец. После его дополнительной очистки получают рафинированный сахар. В зависимости от условий кристаллизации он выделяется либо в виде мелких кристаллов, либо в виде компактных «сахарных голов», которые распиливают или раскалывают на куски. Быстрорастворимый кусковой сахар получают прессованием мелко измельченного сахарного песка.

### Полисахариды как природные полимеры. Крахмал и целлюлоза, их строение, химические свойства. Углеводы как источник сырья для химической промышленности. Искусственные волокна на основе целлюлозы.

При конденсации большого числа моносахаридов друг с другом образуются полисахариды, состав которых выражается общей формулой (С6Н10О5)n, где n достигает величины сотен и тысяч. Важнейшие из полисахаридов – крахмал и глюкоза.

*Крахмал* образуется в растениях пи фотосинтезе и откладывается в корнях, клубнях и семенах. Внешний вид крахмала хорошо известен: это белое вещество, состоящее из мелких зерен. Он нерастворим в холодной воде, набухает и постепенно растворяется в горячей. Образующиеся вязкие растворы при охлаждении превращаются в студневидную массу – клейстер. Крахмал представляет собой смесь полисахаридов – *амилопектина* и *амилозы.* Применяя особую обработку растворителями, из крахмала можно выделить чистую, кристаллическую амилозу. Чистая амилоза не образует при набухании клейстера, с йодом дает характерное темно-синее окрашивание; амилопектин ответственен за образование клейстера, а с йодом дает слабое фиолетовое окрашивание. И амилоза, и амилопектин состоят из остатков, связанных α- гликозидными связями, однако они различаются  *формой* молекул*.* Амилоза представляет собой *линейный*  полисахарид, построенный из нескольких тысяч остатков глюкозы, соединенных α-глюкозидной связью. Строение амилозы схематически выражается следующей формулой:



По данным рентгеноструктурного анализа, молекула амилозы свернута в спираль. Внутри спиралевой молекулы остается канал диаметром около 0,5 нм, в котором могут располагаться подходящие по размеру молекулы, образуя особого типа комплексы – так называемые *соединения включения.* Одним из них является упомянутое ранее соединение амилозы с йодом синего цвета. Молекула аминопектина, в отличие от амилозы, имеет *разветвленное* строение, приближающееся к шарообразной форме. Определенная физическими методами молекулярная масса амилопектина имеет величину порядка 10 - это значит, что степень полимеризации равна примерно 6000. Подвергая крахмал гидролизу кислотами, можно получить глюкозу в виде чистого кристаллического препарата или в виде патоки – окрашенного некристаллизующегося сиропа. Наибольшее значение крахмал имеет в качестве пищевого продукта: в виде хлеба, картофеля, круп, являясь главным источником углеводов в нашем рационе питания. Значительные количества крахмала употребляются для проклеивания (*шлихтования*) тканей, склеивания бумаги и картона, производства канцелярского декстринового клея. В аналитической химии крахмал служит индикатором в йодометрическом методе титрования.

*Целлюлоза* представляет собой полисахарид, построенный из глюкозных звеньев. Ее строение напоминает строение амилозы, т.е. она тоже состоит из остатков глюкозы, но связаны они между собой β-гликозидными связями, а не α-гликозидными, как в амилозе.



Молекулярная масса целлюлозы очень велика – порядка 500 тыс., она может достигать и нескольких миллионов, т.е. в приведенной формуле n равно десяткам тысяч. Клетчатка - главный «строительный материал» растений, из которого состоят стенки растительных клеток. Целлюлоза не плавится и не переходит в парообразное состояние: при нагревании примерно до 350°С она разлагается – обугливается. Она нерастворима в воде и большинстве других неорганических и органических растворителей. Нерастворимость целлюлозы объясняют тем, что ее волокна представляют собой как бы «пучки» расположенных параллельно нитевидных молекул, связанные множеством водородных связей, которые образуются в результате взаимодействия гидроксильных групп. Внутрь подобного «пучка» растворитель проникнуть не может, а следовательно, не происходит и отрыва молекул друг от друга. Целлюлоза растворима в растворе гидроксида меди в концентрированном водном аммиаке (реактив Швейцера). Концентрированные кислоты и концентрированный раствор хлорида цинка также растворяет целлюлозу, но при этом происходит ее частичный распад (гидролиз), сопровождающийся уменьшением молекулярной массы. Химические свойства целлюлозы определяются, прежде всего, присутствием гидроксильных групп. Действуя металлическим натрием, можно получить тринатрийалкоголят целлюлозы [C6H7O2(ONa)3]n. Под действием концентрированных водных р-ров щелочей происходит *мерсеризация* – частичное образование алкоголятов целлюлозы, приводящее к набуханию волокна и повышению его восприимчивости к красителям. В результате окисления в макромолекуле целлюлозы появляется некоторое число карбонильных и карбоксильных групп. Под влиянием сильных окислителей происходит распад макромолекул. Гидроксильные группы целлюлозы способны алкилироваться и ацилироваться, давая простые и сложные эфиры. Целлюлоза используется человеком с очень давних пор. Сначала применяли древесину как горючий и строительный материал; затем хлопковые, льняные и др. волокна стали использоваться как текстильное сырье. Первые промышленные способы переработки целлюлозы возникли в связи с развитием бумажной промышленности. Бумага – это тонкий слой клетчатки, спрессованных и проклеенных для создания механической прочности, а также гладкой поверхности для предотвращения растекания чернил. Целлюлоза применяется не только как сырье в бумажном производстве, но идет еще на дальнейшую химическую переработку. Наибольшее значение имеют простые и сложные эфиры целлюлозы. Так, при действии на целлюлозу смесью серной и азотной кислот получают *нитраты целлюлозы*. Все они горючи и взрывчаты. Максимальное число остатков азотной кислоты, которые можно ввести в клетчатку, равно 3 на каждое звено глюкозы:

[C6H7O2(OH)3]n + nHNO3 → [C6H7O2(ONO2)3]n + nH2O

При действии на целлюлозу смеси уксусного ангидрида, уксусной к-ты и серной к-ты образуется *триацетат целлюлозы:*

(CH3CO)2O

[C6H7O2(OH)3]n ———→[C6H7O2(OCOCH3)3]n

Из ацетатов целлюлозы готовят лаки, негорючую кинопленку, а также ацетатное волокно. Нашли техническое применение и простые эфиры целлюлозы. Так, обрабатывают целлюлозу сначала щелочью, а затем хлористым метилом (под давлением), получают *метилцеллюлозу*:

[C6H7O2(OH)3]n + 2NaOH + 2CH3Cl → [C6H7O2(OH)(OCH3)2]n + 2NaCl + 2H2O

При метилировании целлюлоза приобретает некоторую растворимость в воде; применяется главным образом как загуститель в текстильной, косметической и пищевой промышленности. Аналогично получают *этицеллюлозу*, которую используют для производства прочных морозостойких пленок. Искусственные волокна на основе целлюлозы ныне занимают видное место в общем балансе текстильного сырья.

### Амины, их строение и номенклатура. Амины как органические основания, взаимодейст-вие с кислотами. Анилин. Сравнение свойств алкил- и арилзамещенных аминов. Получение анилина из нитробензола (реакция Зинина).

*Амины* – органические производные аммиака, которые можно рассматривать как продукты замещения атомов водорода аммиака на углеводородные радикалы. В зависимости от числа замещенных на радикалы атомов водорода различают первичные (1), вторичные (2) и третичные (3) амины:

1. R–NH2 2. R–NH–R’ 3.R3N.

Низшие амины – газы, средние – жидкости, а начиная с С12 - твердые вещества. Запах низших аминов напоминает запах аммиака. С ростом числа атомов углерода растворимость в воде ухудшается. Являясь производными аммиака, они сохраняют основные свойства. Причина этому – свободная электронная пара азота.

**Химические свойства:**

1. Присоединение алкилгалогенидов:

C6H5NH2 + C2H5Cl → [C6H5–NH2–C2H5]+Cl–

1. Взаимодействие с HCl:

C2H5NH2 + HCl → [C2H5NH3]+Cl–

1. Реакции с азотистой кислотой:

а) первичные CH3NH2 + HNO2 → CH3OH + N2 + H2O

б) вторичные (CH3)2NH + HNO2 → (CH3)2N–N=O + H2O

в) третичные не реагируют.

Простейшие алифатические амины – метиламин, диметиламин - используются при синтезе лекарственных веществ, в качестве ускорителей вулканизации и в других органических синтезах. Гексаметилендиамин NH2–(CH2)6–NH2 является исходным веществом для синтеза важного полимерного материала – найлона.

*Анилин* – важнейший из ароматических аминов. Получается по реакции Зинина:

C6H5NO2 + 6H → C6H5NH2 + 2H2O.

В промышленности получают каталитическим восстановлением нитробензола водородом; пропуская хлорбензол с аммиаком над одновалентной медью. Анилин применяется для получения красителей, лекарственных препаратов, вулканизаторов и стабилизаторов для резины, пластмасс, фотографических проявителей.

### Аминокислоты, их строение и кислотно-основные свойства. Синтетические полиамидные волокна. Понятие о строении белковых молекул. α-аминокислоты как структурные единицы белков. Свойства и биологическая роль белков.

*Аминокислотами* называются соединения, содержащие в молекуле амино- и карбоксильную группы. В зависимости от взаимного положения групп различают α-, β- и γ-аминокислоты. Одновременное присутствие в молекуле аминокислоты кислотной и основной групп приводит к внутримолекулярной нейтрализации. Учитывая это, свободные аминокислоты правильнее представлять в виде *внутренних солей* типа:



Это сказывается и на физических свойствах аминокислот: подобно обычным неорганическим солям, аминокислоты представляют собой кристаллические вещества, растворимые в воде и мало растворимые в органических растворителях. Они плавятся при высоких температурах и обычно при этом разлагаются. Переходить в парообразное состояние они не способны.

**Получение:**

ClCH2–COOH + 3NH3 → H2N–CH2–COONH4 + NH4Cl (р-ция Фишера);

СH3–CHO  CH3–CH(OH)–CN  CH3–CH(NH2)–CN 

→ H3–CH(NH2)–COOH (р-ция Зелинского).

Химические свойства аминокислот в первом приближении являются суммой свойств имеющихся в их составе функций. Своеобразие аминокислот определяется, прежде всего, тем, что в них имеются две функции противоположного химического характера – аминогруппа со свойствами основания и карбоксильная группа со свойствами кислоты. Аминокислоты являются *амфотерами.*

1. H2N–CH2–COOH + HCl → HCl·H2N–CH2–COOH
2. H2N–CH2–COOH + NaOH → H2N–CH2–COONa

|  |
| --- |
| Реакции по карбоксильной группе   1. H2NCH2COOH + NaOH → H2NCH2COONa + H2O 2. 2H2NCH2COOH + Na → H2NCH2COONa + H2 3. H2NCH2COOH + CH3OH → H2NCH2COOCH3 + H2O 4. H2NCH2COOH → CH3NH2 + CO2   Реакции по аминогруппе   1. H2NCH2COOH + HCl → HCl·H2NCH2COOH 2. H2NCH2COOH + HNO2 → HOCH2COOH + N2 + H2O 3. H2NCH2COOH + CH3COCl → CH3CONHCH2COOH + HCl |

Аминокислоты способны взаимодействовать друг с другом, образуя длинные цепи:

**H2NCH2COOH + HNНСН2COOH → H2NCH2COHNCH2COOH + H2O**

Высокомолекулярные соединения, построенные из аминокислотных остатков, называются белковыми веществами – *белками.* Внешний вид, физическое состояние белков может быть столь же разнообразным, как и функции, которые они выполняют в организме. Несмотря на внешнее несходство, различные представители белков обладают некоторыми общими свойствами. Так, растворы всех белков имеют коллоидный характер. При повышении температуры, УФ-излучения или радиации, под влиянием кислот, щелочей и других реагентов происходят изменения физико-химических свойств белков, называемые *денатурацией.* При этом теряется биологическая активность. Денатурацию в настоящее время связывают с изменением конформации[[1]](#footnote-1) белковых молекул. Белковые вещества осаждаются фосфорно-вольфрамовой, фосфорно-молибденовой, пикриновой, трихлоруксусной, салициловой и другими кислотами, а также солями многих тяжелых металлов. Белки дают и многие цветные реакции. Например, специфические окраски возникают при взаимодействии их со щелочными растворами солей меди (биуретовая реакция).

Главной составной частью белковых веществ являются двадцать α-аминокислот.

Молекулы аминокислот связаны в белках по амидному типу. В данном случае эта связь называется *пептидной*, а соединения амидного типа, образованные несколькими молекулами аминокислот, называют *пептидами.* Синтез пептидов можно осуществить, например, ацилированием аминокислот хлорангидридами галогензамещенных кислот и действием аммиака:

H2N–CH(CH3)–COOH + Cl–CH2–COCl →

→ Сl–CH2–CO–NH–CH(CH3)–COOH + HCl,

Cl–CH2–CO–NH–CH(CH3)–COOH + NH3 →

→ H2N–CH2–CO–NH–CH(CH3)–COOH + HCl.

Белки, дающие при гидролизе исключительно аминокислоты, называются *протеинами.* Сложные белки или *протеиды* являются соединениями белков с небелковой частью. В зависимости от природы небелковой части различают следующие группы протеидов:

1. *Фосфопротеиды* содержат фосфор (*казеин*)*.*
2. *Липопротеиды* – соединения белков с веществами, родственными жирам (*зрительный пурпур*)*.*
3. *Гликопротеиды, мукопротеиды* – соединения белков с углеводами (*альбумины* и *глобулины сыворотки*)*.*
4. *Металлопротеиды* – сложные белки, содержащие комплексно связанный металл (*гемоглобин*).
5. *Нуклеопротеиды* – соединения белков с нуклеиновыми кислотами.

Аминокислотный состав и последовательность связи аминокислот в молекуле белка определяют его *первичную структуру.* Полипептидная цепь может иметь различные конформации, которые определяют его *вторичную структуру.* Имеющая определенную конформацию цепь может далее складываться с созданием *третичной структуры.*

Нет ни одного живого организма, растительного или животного, в котором белки не выполняли бы жизненно важных функций. Многочисленные ферменты – катализаторы обмена веществ в живых организмах – все без исключения относятся к белковым веществам. Всюду, где есть жизнь, встречаются и белковые вещества.

1. Алкан → Алкен + Н2 (t, Pt);
2. Алкен + Н2 → Алкан (t, Pt);
3. Алкан +Г2 → Галогеналкан + НГ (hν);
4. Галогеналкан + Н2 → Алкан + НГ, р-ция Вюрца;
5. Алкан + О2 → Спирт (t, p, kat);
6. Спирт + Н2 → Алкан + Н2О (t, p, kat);
7. Спирт + НГ → Галогеналкан + Н2О;

Спирт + SOCl2 → Галогеналкан + SO2 + HCl;

1. Галогеналкан + КОН (Н2О) → Спирт + КГ;
2. Спирт + Спирт → Простой эфир + Н2О (H2SO4; Al2O3 + t);
3. Простой эфир + HI → Спирт + Иодалкан (t, p);
4. Спирт → Алкен + Н2О (H2SO4, t>160);
5. Алкен + Н2О → Спирт (H2SO4);
6. Алкен + НГ → Галогеналкан;
7. Галогеналкан + КОН (спирт) → Алкен + КГ + Н2О;
8. Галогеналкан + Г2 → Дигалогеналкан + НГ (hν);
9. Дигалогеналкан + Н2 → Галогеналкан + НГ (t, p, kat);
10. Дигалогеналкан + Ме → Алкен + МеГ2;
11. Алкен + Г2 → Дигалогеналкан;
12. Алкен + О2 → Альдегид (кетон) (t, p, Pd);
13. Альдегид + Н2 → Спирт →\* Алкен + Н2О (\*H2SO4, t>160);
14. Спирт + [O]→ Альдегид + Н2О (H2O2, KMnO4 +H2O, K2Cr2O7 + H2O);
15. Альдегид + Н2 → Спирт (t, p, kat);
16. Спирт + Карбоновая кислота → Сложный эфир + Н2О (H2SO4);
17. Сложный эфир → Спирт + Карбоновая кислота (H2O, t);
18. Альдегид + SOCl2 → Дигалогеналкан + SO2;
19. Дигалогеналкан + КОН (Н2О) → Альдегид + КГ + Н2О;
20. Дигалогеналкан + КОН (спирт) → Алкин + КГ + Н2О;
21. Алкин + 2НГ → Дигалогеналкан;
22. Алкин + Н2 → Алкен (t, p, kat);
23. Алкен → Алкин + Н2 (t, kat);
24. Алкин + Н2О → Альдегид (кетон) (H2SO4 + Hg² );
25. Альдегид + SOCl2 → SO2 + Дигалогеналкан + КОН (спирт) →

→ Алкин + КГ + Н2О;

1. Дигалогеналкан + Г2 → Тригалогеналкан (hν);
2. = 16.
3. Тригалогеналкан + Н2 → Алкан → Алкин + Н2 (t, p, kat);
4. Алкин + Г2 → Дигалогеналкен + НГ → Тригалогеналкан;
5. Альдегид + [O] → Карбоновая кислота (Ag2O, Cu(OH)2, H2O2, KMnO4 +H2O);
6. Карбоновая кислота + Н2 → Альдегид (t, p, kat);
7. Карбоновая кислота + КОН → Соль + КОН → К2СО3 + Алкан →

→\* Алкин + Н2 (t, Pd);

1. Алкин + [O] → Смесь карбоновых кислот (KMnO4 +H2O);
2. Карбоновая кислота + Спирт → Сложный эфир + Н2О (H2SO4);
3. Сложный эфир + Н2О → Карбоновая кислота + Спирт (t, p; H );
4. Карбоновая кислота + РCl5 → Трихлоралкан + POCl3 + HCl (t);
5. Тригалогеналкан + КОН (Н2О) → Карбоновая кислота + КГ + Н2О;
6. 3С2Н2 → С6Н6 (t, p);
7. Арен + Н2 →\* Циклогексан + Н2 → Гексан →\* Гексин + Н2 (\*t, kat);
8. Карбоновая кислота + Cl2 →\* α-хлоркарбоновая кислота + NH3 →

→ α-аминокарбоновая кислота (\*hν);

1. Аминокарбоновая кислота + HNO2 → N2 + Оксикарбоновая кислота + Н2 →\* Карбоновая кислота (\*kat).

Предмет химии. Явления химические и физические. 5

Атомно-молекулярное учение. Атомы. Молекулы. Молекулярное и немолекулярное строение вещества. Относительная атомная и молекулярная масса. Закон сохранения массы, его значение в химии. Моль – единица количества вещества. Молярная масса. Закон Авогадро и молярный объем газа. Относительная плотность вещества. 6

Химический элемент. Простые и сложные вещества. Химические формулы. 8

Валентность. Составление химических формул по валентности. 9

Строение атома. Состав атомных ядер. Физический смысл порядкового номера химического элемента. Изотопы. Явление радиоактивности. Электронное строение атома. Понятие об электронном облаке. Атомная электронная орбиталь. Энергетический уровень и подуровень. *S*-, *p*-, *d*-орбитали в атоме. Строение электронных оболочек атомов на примере элементов 1-го, 2-го, 3-го периодов периодической системы. 9

Периодический закон и периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева на основе учения о строении атомов. Структура периодической системы. Изменение свойств химических элементов и их соединений по группах и периодах периодической системы. 14

Природа и типы химической связи. Образование ковалентной связи на примере молекул водорода, хлороводорода и аммиака. Полярная и неполярная ковалентные связи. Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи на примере иона аммония. Ионная связь. Водородная связь. Примеры химических соединений с разными видами связи. 15

Классификация химических реакций по различным оценкам. Типы химических реакций: соединения, разложения, замещения, обмена. Тепловой эффект химической реакции. Термохимические уравнения. 16

Окислительно-восстановительные процессы. Степень окисления элемента. Окисление и восстановление как процессы присоединения и отдачи электронов. Практическое использование окислительно-восстановительных процессов. 17

Представление о скорости химических реакций. Зависимость скорости от природы и концентрации реагирующих веществ, температуры. Катализ и катализаторы. 18

Обратимость химических реакций. Химическое равновесие и условия, которые влияют на смещение химического равновесия. 20

Растворы. Растворимость веществ. Зависимость растворимости от их природы, температуры и давления. Массовая доля растворенного вещества в растворе. 22

Электролиты и неэлектролиты. Электролитическая диссоциация. Сильные и слабые электролиты. Химические свойства кислот, оснований и солей в свете теории электролитической диссоциации. Реакции ионного обмена и условия их необратимости. 24

Оксиды. Классификация оксидов. Способы получения и свойства оксидов. Понятие об амфотерности. 26

Основания. Щелочи и нерастворимые основания. Способы получения и химические свойства. 27

Кислоты. Классификация кислот. Способы получения и общие химические свойства. 28

Соли. Состав солей и их названия. Получение и химические свойства солей. Гидролиз солей. 28

Взаимосвязь между различными классами неорганических соединений. 30

Металлы, их размещение в периодической системе. Физические и химические свойства. Основные способы промышленного получения металлов. Электрохимические способы получения металлов. Электрохимический ряд напряжений металлов. Понятие о коррозии на примере ржавления железа. Значение металлов в народном хозяйстве. 32

Щелочные металлы, их характеристика на основе размещения в периодической системе и строении атомов. Соединения натрия и калия в природе, их использование. Калийные удобрения. 34

Общая характеристика элементов главной подгруппы второй группы периодической системы. Кальций, его соединения в природе. Жесткость воды и способы ее устранения. 35

Алюминий, характеристика элемента и его соединений на основе размещения в периодической системе и строения атома. Физические и химические свойства алюминия. Амфотерность оксида и гидроксида алюминия. 37

Металлы побочных подгрупп (хром, железо, медь). Физические и химические свойства. Оксиды и гидроксиды. Соли хрома, железа и меди. Роль железа и его сплавов в технике. 40

Галогены, их характеристика на основе размещения в периодической системе и строении атомов. Хлор. Физические и химические свойства. Хлороводород. Соляная кислота и ее соли. Качественная реакция на хлорид-ион. 43

Общая характеристика элементов главной подгруппы шестой группы периодической системы. Сера, ее физические и химические свойства. Сероводород и сульфиды. Оксиды серы. Серная кислота, ее свойства и химические основы производства контактным способом. Соли серной кислоты. Качественная реакция на сульфат-ион. Сульфаты в природе, промышленности и быту. 45

Кислород, его физические и химические свойства. Аллотропия. Получение кислорода в лаборатории и промышленности. Роль кислорода в природе и использование его в технике. 47

Вода. Электронное и пространственное строение молекулы воды. Физические и химические свойства воды. Вода в промышленности, сельском хозяйстве, быту. 49

Общая характеристика элементов главной подгруппы пятой группы периодической системы. Фосфор. Оксид фосфора, фосфорная кислота и ее соли. Фосфорные удобрения. Азот, его физические и химические свойства. Аммиак. Физические и химические свойства. Химические основы промышленного синтеза аммиака. Соли аммония. Азотная кислота. Химические особенности азотной кислоты. Соли азотной кислоты. Азотные удобрения. 50

Общая характеристика элементов главной подгруппы четвертой группы периодической системы. Кремний, его физические и химические свойства. Оксид кремния и кремниевая кислота. Соединения кремния в природе. Углерод, его аллотропные формы. Химические свойства углерода. Оксиды углерода, их химические свойства. Угольная кислота, карбонаты и гидрокарбонаты, их свойства. Превращения карбонатов и гидрокарбонатов. Качественная реакция на карбонат-ион. 53

Теория химического строения органических веществ. Зависимость свойств органических веществ от химического строения. Изомерия. Электронная природа химической связи в молекулах органических соединений, типы разрыва связи, понятие о свободных радикалах. 55

Гомологический ряд предельных углеводородов (алканов), их электронное и пространственное строение, *sp*³-гибридизация. Номенклатура алканов. Физические и химические свойства алканов (реакции галогенирования и окисления). Представления о механизме цепных реакций с участием свободных радикалов. Метан, его использование. 57

Этиленовые углеводороды (алкены); σ- и π-связи, *sp*²-гибридизация. Пространственная (геометрическая) изомерия. Номенклатура этиленовых углеводородов. Химические свойства (реакции присоединения водорода, галогенов, галогеноводородов, воды; реакции окисления и полимеризации). Правило Марковникова. Получение и использование этиленовых углеводородов. 59

Общие понятия химии высокомолекулярных соединений (мономер, полимер, структурное звено, степень полимеризации). Полиэтилен. Полихлорвинил. Отношение полимеров к нагреванию, действию растворов кислот и щелочей. Использование полимеров. 60

Диеновые углеводороды, их строение, химические свойства и использование. Природный каучук, его строение и свойства. Синтетический каучук. 65

Ацетилен. Строение тройной связи (*sp*-гибридизация). Получение ацетилена карбидным способом и из метана. Химические свойства (реакции присоединения). Использование ацетилена. 65

Главные представители ароматических углеводородов. Бензол. Электронное строение бензола и его химические свойства (реакции замещения и присоединения). Получение бензола в лаборатории и промышленности, его использование. 66

Углеводороды в природе: нефть, природный и попутные газы. Переработка нефти: перегонка и крекинг. Использование нефтепродуктов в химической промышленности для получения различных веществ. 67

Предельные одноатомные спирты. Строение и номенклатура. Химические свойства одноатомных спиртов (реакции замещения, дегидратации и окисления). Промышленные и лабораторные способы синтеза этанола, его использование. Многоатомные спирты: этиленгликоль и глицерин, их использование. 70

Фенол, его строение. Сравнение химических свойств фенола со свойствами предельных одноатомных спиртов. Кислотные свойства фенола. Влияние гидроксильной группы на реакции замещения в ароматическом ядре. Получение и применения фенола. 73

Альдегиды, их строение, номенклатура, химические свойства (реакции окисления и восстановления). Получение и использование муравьиного и уксусного альдегидов. Фенолформальдегидные смолы. 74

Карбоновые кислоты. Строение карбоксильной группы. Химические свойства карбоновых кислот. Муравьиная кислота, ее восстановительные способности. Уксусная и стеариновая кислоты, их применение. Олеиновая кислота как представитель непредельных карбоновых кислот. Мыла как соли высших карбоновых кислот. 75

Сложные эфиры, их номенклатура. Получение сложных эфиров и их гидролиз. Применения сложных эфиров. Синтетические волокна на основе сложных эфиров. Жиры как представители сложных эфиров, их роль в природе и свойства. Химическая переработка жиров. 77

Углеводы, их классификация. Моносахариды. Глюкоза, ее строение, химические свойства (реакция окисления и восстановления). Роль в природе. Сахароза, ее гидролиз 79

Полисахариды как природные полимеры. Крахмал и целлюлоза, их строение, химические свойства. Углеводы как источник сырья для химической промышленности. Искусственные волокна на основе целлюлозы. 82

Амины, их строение и номенклатура. Амины как органические основания, взаимодейст-вие с кислотами. Анилин. Сравнение свойств алкил- и арилзамещенных аминов. Получение анилина из нитробензола (реакция Зинина). 85

Аминокислоты, их строение и кислотно-основные свойства. Синтетические полиамидные волокна. Понятие о строении белковых молекул. α-аминокислоты как структурные единицы белков. Свойства и биологическая роль белков. 86

1. Различные геометрические формы молекул, переходящие друг в друга путем вращения вокруг простых связей, называют *конформациями* или *поворотными изомерами.* [↑](#footnote-ref-1)