

**студенты-  
физики**

# **Ответы к экзамену по общей химии**

**Барон Яков**

2 семестр  
В.В. Еремин

**2013**

# Общая химия.

## Блок 1.

1. Место химии среди других естественных наук. Взаимодействие физики и химии. Особенности химии как науки. Основные теории химии. Химическая концептуализация.

Науки, изучающие природные явления, называемые естественными. К ним относят, в первую очередь, физику, химию и биологию. Физика изучает наиболее общие свойства и законы движения объектов материального мира, химия — вещества, их строение, свойства и превращения, а биология — живые системы. Различие между ест. науками состоит, главным образом, в уровне (масштабе) изучаемых явлений.

	Диапазон времени, с	Диапазон расстояний, м	Диапазон энергии, эВ
Химия	$10^{-14} - 10^{13}$	$10^{-11} - 10^2$	$10^{-3} - 10^4$
Физика	$10^{-35} - 10^{18}$	$10^{-15} - 10^{26}$	до $10^{20}$

Основные понятия химии — „вещество“ и „реакция“. Химия как область знаний обладает очень необычными свойствами: а) у неё нет собственных законов;  
б) колоссальное разнообразие в-в;  
в) создание собственного предмета для изучения (большинство из известных в-в в природе не существует).

Основные теории химии: а) квантовая химия;  
б) хим. периодичность;  
в) хим. кинетика;  
г) структурная теория органических соединений (включая стереохимию).

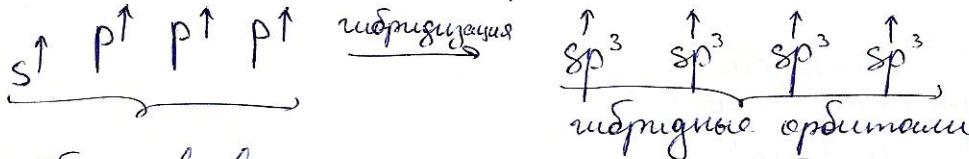
Привнесла составленный изображений химических соединений называемый концептуацией (изображение должно отражать хим. строение; все соединения рассматриваются как производные углеводородов).

2. Причины многообразия органических веществ. Тибридизация атома углерода. Типы связывания между атомами и способы разрыва связи.

Самый характерный признак органической химии —  
ковалентное многообразие органических соединений.  
Примеры многообразия:

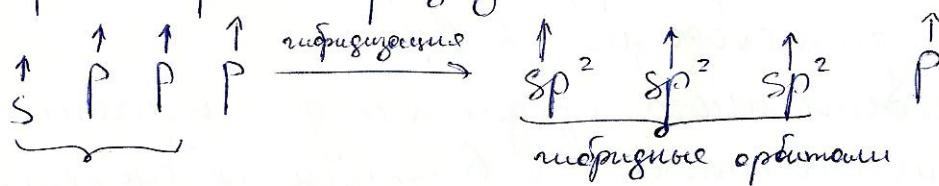
- а) наиболее прочные гомодерные связи ( $C-C$ );
  - б) атомы углерода могут образовывать между собой и с группами атомов разные виды связей: одинарные, двойные, тройные;
  - в) прочные гетеродерные связи.

Две предыдущих органических соединения, в молекулах которых все хим. связи одинарные, характерна  $\text{sp}^3$ -гибридизованная атома углерода.



Образовавшиеся гибридные орбитали могут перекрываться с 1s-орбиталью ядра атомов бензогена или с гибридными орбиталью других атомов. В обоих случаях хим. связь образуется за счёт перекрывания орбиталей бензогена, соседствующей ядром атомов ( $\sigma$ -связь).

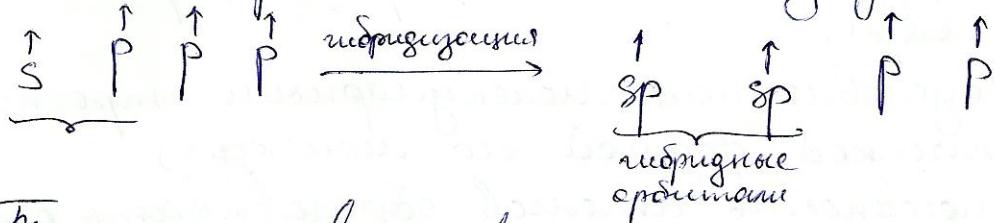
Дисопр. соединение, содержащее гетероатомные атомы, характеризующееся  $\text{sp}^2$ -гибридизацией.



Образовавшиеся гибридные орбитали образуют π-связь при перекрывании с 1s-орбиталью атомов водорода или с гибридными орбитальами других атомов. Единственная гибридная 2p-орбиталь может перекрываться с негибридной 2p-орбиталью другого атома чистога, при этом перекрывание происходит все линии, сединяющие ядра атомов. (π-связь).

Двойная связь  $C=C$  содержит одну  $\sigma$ -связь и одну  $\pi$ -связь, а тройная  $C \equiv C$  — одну  $\sigma$ -связь и две  $\pi$ -связи. В но-

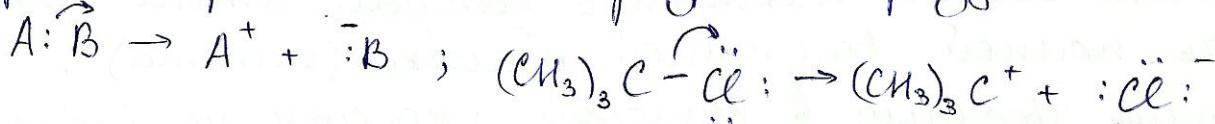
следует сказать σ-связь образована зр-гибридными орбитальными, расположенным под углом  $180^\circ$  друг к другу.



Типы разрыва связи:

а) при гомолитическом разрыве образуются радикалы:  
 $A:B \rightarrow A^\cdot + \cdot B$ ;  $:Cl:Cl: \rightarrow 2:Cl^\cdot$

б) при гетеролитическом разрыве образуются ионы:



## Блок 2.

1. Химическая связь, причины её образования. Ковалентная связь и её характеристики. Травление октета. Структуры Льюиса.

Молекуляции называем пейпраильные микрогасстические, образованные из двух или большего числа атомов, способные к самостоятельному существованию. Взаимодействие атомов, обеспечивающее устойчивость молекулы как целого, представляет собой хим. связь.

Образование хим. связи сопровождается понижением энергии системы по сравнению с суммой энергий удалённых друг от друга атомов. Для устойчивости молекулы необходимо, чтобы энергия её основного состояния была ниже суммарной энергии отдельных фрагментов, на которые можно искусственно разбить молекулу. Тогда удаление любого фрагмента потребует затраты энергии, и компоненты самоизвестного распада будут отсутствовать.

Виды хим. связей:

- коvalентная;
- ионная;
- металлическая;
- взаимодействие  $H^+$  одной молекулы и (ибо) другой молекулой;
- Кан-дер-ваальса (притяжение dipольных молекул молекул).

Ковалентная связь — внутримолекулярная связь между атомами, осуществляющаяся за счёт общих пар электронов.

Характерные свойства связей:

- наиурожденность, обусловленная межструктурной статистикой в-ва и геометрической формой его молекул;
- насыщаемость — способность атомов образовывать ограниченное число ковалентных связей;
- избирательность — способность атомов связываться под влиянием внешнего электрического поля, в том числе и другой реагирующей частицы.

Правило октета:

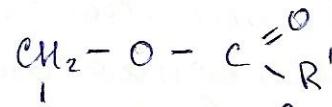
„За счёт общих электронов каждая атомная структура стремится достичь полной валентной обложки (октета).“

Структурную формулу, в которой указаны не только общие, но и неподелённые пары электронов, называют структурой Льюиса:

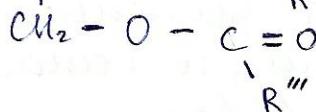


2. Жиры, строение, физические и химические свойства. Жирные кислоты.

Среди сложных зориров особое место занимает природные жиры — пшеры и масла, которые образованы трёхатомными спиральными цепями и высшими жирными кислотами с неразветвлённой углеродной цепью, содержащими чётное число углеродных атомов. Общая формула



$\text{CH}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{R}''$ , где  $\text{R}', \text{R}'', \text{R}'''$  — углеводородные радикалы.



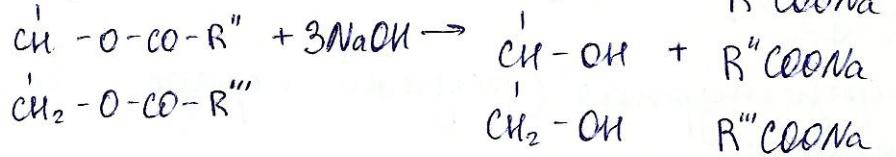
Физ. свойства: по агрегатному состоянию при комнатной температуре жиры делятся на твёрдые и мягкие. Агрегатное состояние жиров определяется природой жирных кислот.

Твёрдые жиры, как правило, образованы предельными к-тами, мягкие жиры (масла) — непредельными.

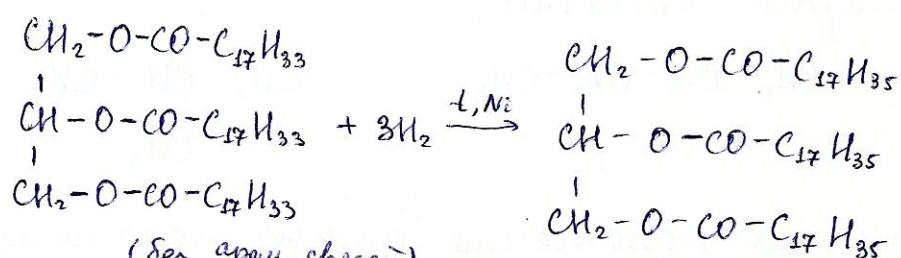
Жиры растворимы в органических растворителях (углеводородах, их производных, дистиллятных зорирах) и нерастворимы в воде.

Хим. об-ва:

а) гидролиз (разложение):  $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{R}'$



б) гидрогенизация:



Жирные кислоты — <sup>(без аром. св-в)</sup> одноосновные карбоновые кислоты с открытой цепью, содержащие в этерифицированной форме в жирах, маслах и восках растительного и животного происхождения.

Бесцвет.

1. Соединение молекулярного и немолекулярного строения.

Хим. формула: молекулярная, эмпирическая, структурная.

Молекулярное б.-ва — это б.-ва, состоящее из структурных единиц которых являются молекулы.

Пример:  $\text{O}_2, \text{H}_2, \text{NH}_3, \text{CO}_2$ .

Немолекулярное б.-ва — это б.-ва, состоящее из структурных единиц которых являются атомы или ионы.

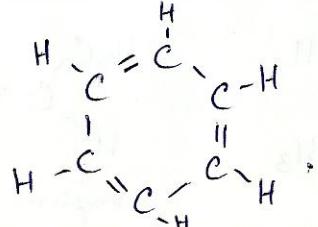
Пример:  $\text{NaCl}, \text{B}, \text{SiC}, \text{Cu}$ .

Хим. формулы описывают состав и строение б.-в. Различные типы формул несут разную информацию.

а) молекулярная (указывает число атомов каждого элемента в молекуле);  $\text{H}_2\text{SO}_4, \text{N}_2, \text{CO}$ .

б) эмпирическая, или брутто- (описывает состав наименьшего повторяющегося фрагмента);  $\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{CH}_4$ .

в) структурная (указывает порядок соединения атомов в молекуле, число связей между ними и иногда расположение атомов в пространстве);

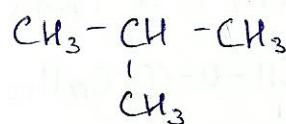
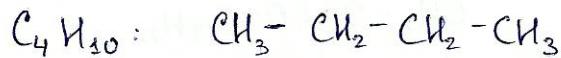


2. Структурная и пространственная изомерия органических соединений. Тримеры.

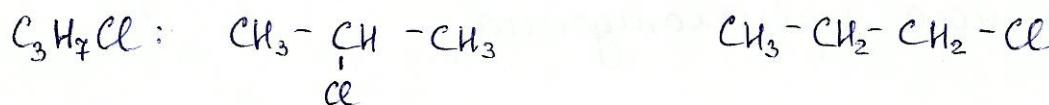
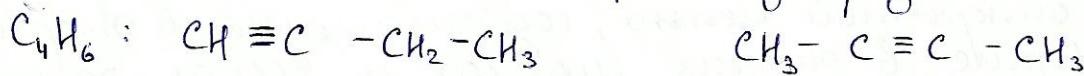
Узаконені:

1) Структурная (разный порядок соседства атомов в молекуле):

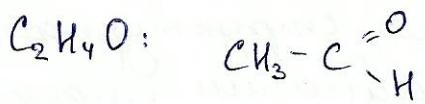
a) узелевый экзема;



б) изолированные (разные изоленные кратной связи и не модифицированного амина, кроме упомянутых в подборке);



б) менюассажист измерил;



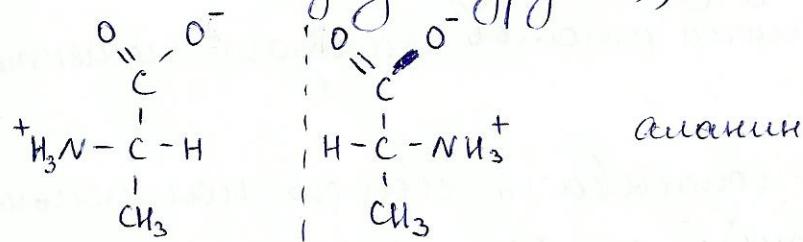
(autogenerg)  
Finanzen



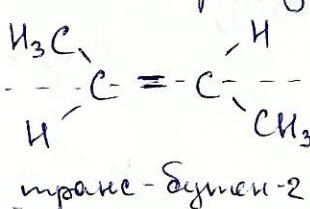
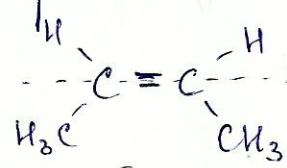
(проектій зеңбіл)  
Анна Новак

2) Пространственное (один и тот же перегородок соединяет  
столбов в маленькие, но различное назначение в простран-  
стве одних столбов относительно других):

а) оптическая (одна линзовая склоняется зеркальным отражением другой, при этом никаким проникновением через оболочку не связано с другой);



δ) гексагональной, или цис-транс-изомерии (заместители в  
глухих соседних атомах углерода могут оказаться по одни и  
по разные стороны от плоскости, проходящей  $\frac{1}{3}$  длины  
связи  $C=C$ ); 



## Блок 4.

1. Скорость хим. реакции и факторы, от которых она зависит. Закон действующих масс.

Дилемматическая реакция — это реакция, протекающая в одну стадию, без образования промежуточных веществ.

Другое определение:

Хим. реакция — это единичный акт образования и (или) разрыва хим. связи, протекающий без образования переходного комплекса. Ей сопутствует единственный максимум на энергетической кривой.

Скорость хим. реакции  $\gamma$  определяют как число превращений, происходящих в единицу времени в единице реакционного пространства:  $\gamma = \frac{c}{V} \frac{dN}{dt} = \frac{\Delta G}{\Delta t}$ .

Скорость реакции в общем случае зависит от многих факторов:

- природа реагирующих веществ;
- их концентрации;
- температура;
- время;
- кинетический катализатор и др.

Закон действующих масс:

„Скорость хим. реакции пропорциональна произведению между концентрациями каждого из реагентов в степенях, равных молекуларности по данному веществу“.

$$\sum_i \nu_i A_i \rightarrow \sum_j \nu_j A_j \Rightarrow \gamma = k \cdot c_{A_1}^{\nu_1} \cdots c_{A_n}^{\nu_n}, \text{ где } k - \text{константа скорости}$$

$$dc = -\frac{dn(A_i)}{\nu_i} = \frac{dn(B_i)}{\nu_j} - \text{хим. переменная}$$

(не зависит от концентраций, но зависит от температуры и природы реагирующих веществ).

2. Водород — хим. элемент и простое вещество. Число атомов водорода, различие в св-вах. Ион водородия. Тигриды.

Водород H — первый элемент ПСХЭ и самый распространённый элемент во Вселенной. Он состоит из ядра, представляющего собой протон, и одного электрона. Электронная конфигурация в основном состоянии  $1s^1$ .

Ионизация ионизационной способности, водород имеет один e<sup>-</sup> на внешнем уровне и способен образовывать однозарядный неспецифический ион H<sup>+</sup>: H<sup>0</sup> - e<sup>-</sup> → H<sup>+</sup>, поэтому его можно считать элементом IA группы ПСХЭ.

С другой стороны, атом водорода может присоединять  $e^-$ , присоединяя при этом эл. конфигурацию ионного газа гелия и образуя ион  $H^-$ :  $H^+ + e^- \rightarrow H^-$ . По этой способности водород недели галогенам, поэтому его можно считать первым элементом VIIA группы ПСХЭ.

Таким образом, водород обладает двойственным положением в ПСХЭ.

$H^+$  - одна из единичных для химии газов. Её особенность в том, что она не имеет собственных  $e^-$ , поэтому  $H^+$  - хороший акцептор  $e^-$ . Он легко взаимодействует с газами, имеющими недостаточную пару  $e^-$ , образуя донорно-акцепторную связь. Так, в воде ион  $H^+$  преобразуется в ион гидроксия  $H_3O^+$ :  $H^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+$

В природе существует 3 изотопа водорода: протий  $H$ , дейтерий  $D$  и тритий  $T$ . Эти формы обладают практическими одинаковыми хим. свойствами, однако различаются по физическим свойствам.

Гидриды - соединения водорода с группами элементами с единой формулой  $RH_n$  ( $n=1,4$ ). В зависимости от характера элемента их подразделяют на группы:

- ионогенные (ионные) гидриды:  $2Na + H_2 \rightarrow 2Na^+ H^-$ ;
- молекулярные гидриды (гидриды нелл):  $CH_4, NH_3, H_2O, HF$ ;
- гидриды переходных металлов:  $NiH_{0,6}, VH_{0,45}$  (обычно неспециф. соедин.);
- помиморные гидриды: известны для недельного числа элементов, включая  $Be, Al, Zn$ .

## Блок 5.

1. Хим. элементы. Распространённость элементов на Земле и во Вселенной. Периодическая система и её структура.

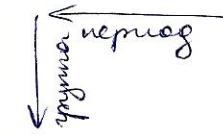
Атом - электронеэнергетическая система, состоящая из неподвижно зараженного атомного ядра и электронов.

Хим. элементы называются всеми атомами, характеризующими одинаки и более же зарядом ядра, при этом атомы атомов одного и того же элемента могут быть различными.

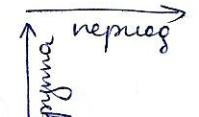
Распространённость элементов сильно различается. Во Вселенной более 99,9% составляют атомы всего двух элементов - водорода и гелия, в земной коре самым распространённым

нейший элемент — кислород (~49%), который входит в состав воды, воздуха и большинства горных пород.

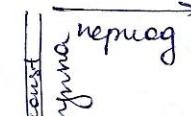
В 1871 г. вышло первое издание учебника Д. И. Менделеева «Основы химии», в котором приведена периодическая система в новом современном виде, с группами и периодами. За всю историю периодической системы было опубликовано более 500 её вариантов. Среди них основными являются два — короткий (7 периодов и 8 групп) и длинный (7 периодов и 18 групп). Периоды называются последовательностью элементов, начинавшимися ионогенным металлом (или водородом) и заканчивающимися ионами галогенов. 1<sup>й</sup> период — 2 элемента; 2<sup>й</sup> и 3<sup>й</sup> — по 8 элементов; 4<sup>й</sup> и 5<sup>й</sup> — по 18 элементов; 6<sup>й</sup> и 7<sup>й</sup> — по 32 элемента. Традиционно деление элементов на Металлы и неметаллы (в длинной форме ПСХЭ — диапазон В—At). В периодах и группах проявляются яркие закономерные изменения свойств элементов: радиус атома и ионов, электроотрицательность, энергия ионизации, высший степень окисления.



Радиус атома



Э/О и энергия ионизации



Высшая степень окисления.

2. Реакционноспособные частицы и интермедиаты в органической химии. Ионогенные и мезомерные эфиректины. Понятие об электрорадикалах и нуклеорадикалах.

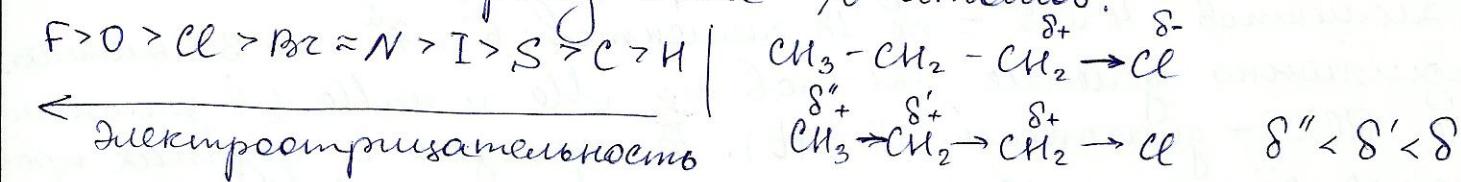
При гетерохимическом разрыве связи электронная пары делится между продуктами разрыва, при этом каждая из образующихся частиц содержит один неспаренный е- и представляет собой свободный радикал (также активная частица, быстро вступающая в дальнейшие превращения).

При гетерохимическом разрыве связи электронная пара полностью переходит к одному из фрагментов. В результате такого разрыва образуются два иона: отрицательный и положительный. Частичку с положительным зарядом на атоме углерода называют карбокатионом (активной частицей), легко реагирующей с молекулами или соприкосновением ионами, обладающими избытком электронной плотности).

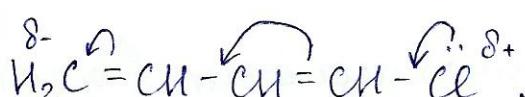
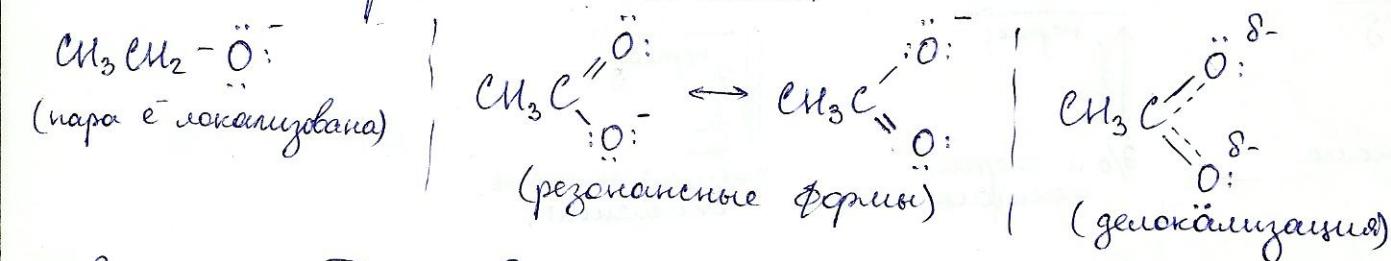
Температурный разрыв ковалентной связи может привести и к образованию отрицательных органических ионов — карбанионов (гаситы, легко реагирующие с нейтральными ионами или гаситами, в которых есть области с повышенной электронной плотностью).

Свободные радикалы, карбокатионы и карбанионы — это активные промежуточные частицы (интермедиаты) во многих органических реакциях.

Индуктивный заряд (I) — изменение электронной плотности по цепи  $\sigma$ -связей. Электронная плотность  $\sigma$ -связей меняется в сторону более  $\delta$ % атомов.



Мезомерный заряд (M) — изменение электронной плотности по цепи сопряжённых  $\pi$ -связей. Образование единой  $\pi$ -электронной системы.



Диэлектрофил (E) — нейтральный ион или молекула со свободной орбитальной:  $H^+$ ,  $\text{CH}_3^+$ ,  $\text{NO}_2^+$ ,  $\text{Cl}^+$ ,  $\text{AlCl}_3$ .

Катиофор (N) — отрицательный ион или молекула с ненеёйной электронной парой:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{:ON}_2$ .

## Блок 6.

1. Химические явления тока, их классификация.

Одно из важнейших практических применений ОВР — получение дc. тока. Для этого полуэлементы окисления и восстановления разделяют в пространстве — создают два электрода, на одном из которых происходит окисление, а на другом — восстановление, и соединяют их в электрокинетическую цепь.

Хим. источники тока:

- а) гальванические элементы (первичные элементы) — источники тока одноразового действия; после расходования реагентов становятся неработоспособными;
- б) аккумуляторы (вторичные элементы) — можно использовать многократно. При пропускании постоянного тока от внешнего источника происходит регенерация израсходованных реагентов (зарядка аккумулятора);
- в) термические элементы — источники тока непрерывного действия. Они способны работать в течение длительного времени благодаря тому, что к электродам постоянно подводится реагенты. Обычно: О<sub>2</sub> — кислород или воздух;  
Red (термово) — водород, гидразин, метанол, уксусодорожки и т.д.

2. Написание номенклатуры в ПСХЭ. Типичные свойства и способы окисления ненематомов. Основные типы соединений, образующихся ненематомами.

Ненематомами называем хим. элементы, не проявляющие металлических свойств. В данном варианте ПСХЭ они занимают правый верхний угол и отличаются от нематомов диагональю В-Ат.

Комплексного определения ненематомов не существует, всем им присущи некоторые общие свойства — электронные, физические и химические.

а) ненематомы содержат большее по сравнению с нематомами число  $\sigma$  на внешнем энергетическом уровне атомов. Благодаря этому для завершения внешнего уровня атомами ненематомов легче принять  $e^-$ -ки, чем отдать. С этим связана относительно высокая степень окисления в хим. соединениях. Низкая относительная степень окисления равна  $n=8$ , где  $n$  — номер группы в коротком варианте ПСХЭ.

б) простые вещества-ненематомы имеют атомное или молекулярное строение. Атомы в молекулах или в твердых веществах атомного строения связаны между собой ковалентными связями. Большинство ненематомов при обычных условиях представляют собой газы ( $H_2, N_2, O_2, F_2, Cl_2$  и иодин), бром ( $Br_2$ ) является жидкостью, остальные ( $B, C, Se, S, I_2$ ) — твердые б-ва.

6) по хим. св-вам неметаллы — окислители, реагируя с металами, они принимают электроны и превращаются в анионы. Оксиды неметаллов имеют кислотный характер, гидроксиды проявляют св-ва кислот. Многие из них образуют ковалентные хим. связи, а соединения имеют преимущественно молекулярное строение.

### Тема 7.

1. Динамичарная реакция. Механизм хим. реакции.  
Принцип минимизирующей стадии.

Динамичарная реакция — это единичный акт образования и (или) разрыва хим. связи, протекающий через образование переходного комплекса. Её сопровождается единичным максимумом на энергетической кривой.

Механизм реакции — это совокупность динамичарных реакций, которые реализуют спектаклерическое превращение реагентов в продукты.

Принцип минимизирующей стадии:

„В последовательных реакциях общая скорость процесса определяется скоростью самой медленной стадии, а в параллельных — скоростью самой быстрой стадии.

2. Кислотность растворов. рН. Константы диссоциации. Соотношение кислот и оснований (по Тренистеду).

Вода — очень слабый электролит.



$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$  — полное произведение воды (постоянство во всех водных растворах и в чистой воде).

Кислая среда:  $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$  |  $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$

Щелочная среда:  $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$

$K_w \approx 10^{-14}$ ; в чистой воде:  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w} = 10^{-7} \text{ M}$ . Тогда:

Кислая среда:  $\text{pH} < 7$

Нейтральная среда:  $\text{pH} \approx 7$

Щелочная среда:  $\text{pH} > 7$

Кислоты в широком смысле — это диполи промежуточные. В водном р-ре они полностью или частично отдают протоны молекулам воды:  $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$  (A-кислотный остаток).

Константу этого равновесия называют константой диссоциации кислоты:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

$$pK_a = -\lg K_a$$

Чем меньше  $K_a$  и больше  $pK_a$ , тем слабее кислота.

Зная константу диссоциации  $K_a$  и исходную молярную концентрацию кислоты, можно посредством определения равновесий состава  $p$ -ра и рассчитать ее кислотность.

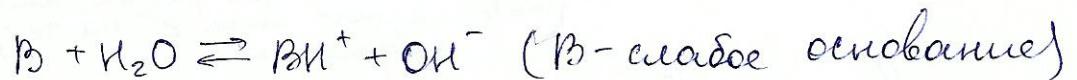
$$C = [HA] + [A^-] \quad \left\{ \begin{array}{l} \\ [H^+] = [A^-] \end{array} \right. \Rightarrow K_a = \frac{[H^+]^2}{C - [H^+]}$$

$$\text{если } [H^+] \ll C, \text{ то: } K_a \approx \frac{[H^+]^2}{C} \Rightarrow [H^+] = \sqrt{CK_a}$$

$$pH \approx \frac{1}{2}(pK_a - \lg C)$$

Наряду с константой диссоциации для характеристики процесса диссоциации используют другую величину — степень диссоциации:  $\alpha = \frac{[H^+]}{C} \Rightarrow \boxed{K_a = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} C}$  —  $\beta$ -и разбавления основания.

$$\text{если } \alpha \ll 1, \text{ то: } K_a \approx \alpha^2 C \Rightarrow \alpha \approx \sqrt{\frac{K_a}{C}}$$



Константа основной диссоциации:  $K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$  ( $[H_2O] = 1$ ).

Чем меньше  $K_b$  и больше  $pK_b$ , тем слабее основание.

$$pK_b = -\lg K_b$$

$$C = [B] + [OH^-] \quad \left\{ \begin{array}{l} \\ [BH^+] = [OH^-] \end{array} \right. \Rightarrow K_b \approx \frac{[OH^-]^2}{C}; \quad pH \approx 14 - \frac{1}{2}(pK_b - \lg C)$$

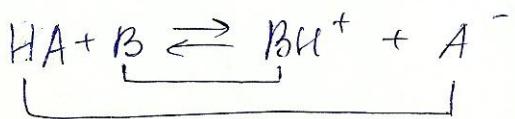
Пространственная теория Бренстеда:

Кислота ( $HA$ ,  $BH^+$ ) — донор катионов водорода  $H^+$  ( $HCl$ ,  $NH_4^+$ ,  $NaCO_3^-$ ).

Основание ( $B$ ,  $A^-$ ) — акцептор катионов водорода  $H^+$  ( $Cl^-$ ,  $NH_3$ ,  $CO_3^{2-}$ ).

↑ сопровождаем сопряженным пару, связанного уравнением:

Кислота  $\rightleftharpoons$  основание + простон

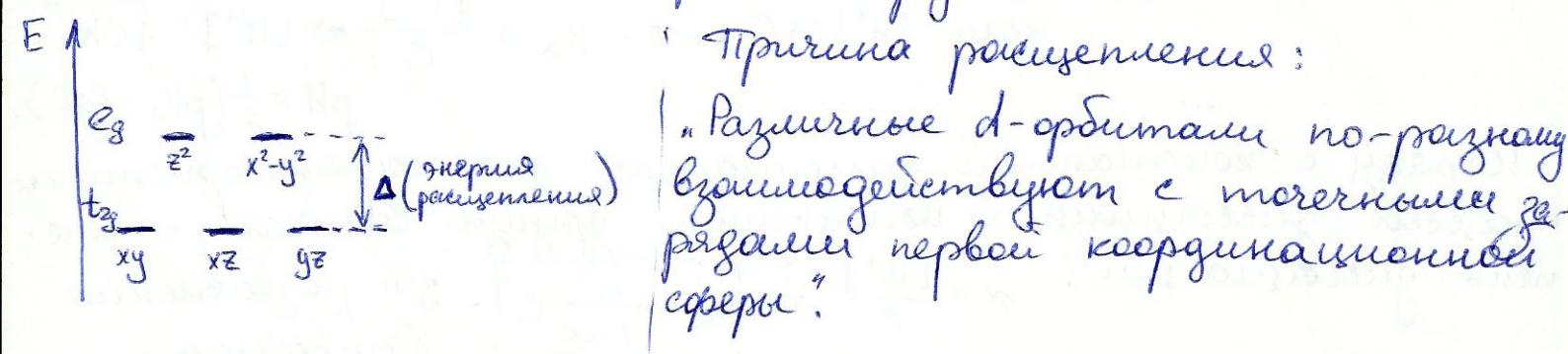


сопряженные пары «к-та-си»

## Блок 8.

1. Кристаллическая теория кристаллического поля, её использование для объяснения окраски и магнитных свойств комплексных соединений.

Лиганды — магнитное зарядов (кристаллическое поле). Связь между лигандами и центральным атомом — гибкая. Вырожденный d-подуровень центрального атома под действием поля лигандов расщепляется в соответствии с симметрией окружения.



Причина расщепления:

“Различные d-орбитали по-разному взаимодействуют с магнитными зарядами первичной координатной сферы”.

$\Delta$  — малая  $\rightarrow$  высокоспиновый комплекс (энерг. более велико разделяние  $\epsilon$  по всем d-орбитали)

$\Delta$  — большая  $\rightarrow$  низкоспиновый комплекс (энерг. более велико разделяние между наименее заполненных орбитали  $\epsilon$  на  $t_{2g}$ )

Спектроскоп. разг лигантов:  $\text{CO}, \text{CN}^- > \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^-$

$\Delta(\text{CN}^-) \gg \Delta(\text{F}^-) \Rightarrow [\text{CoF}_6]^{3-}$  — нарамаштит;  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  — димаштит.

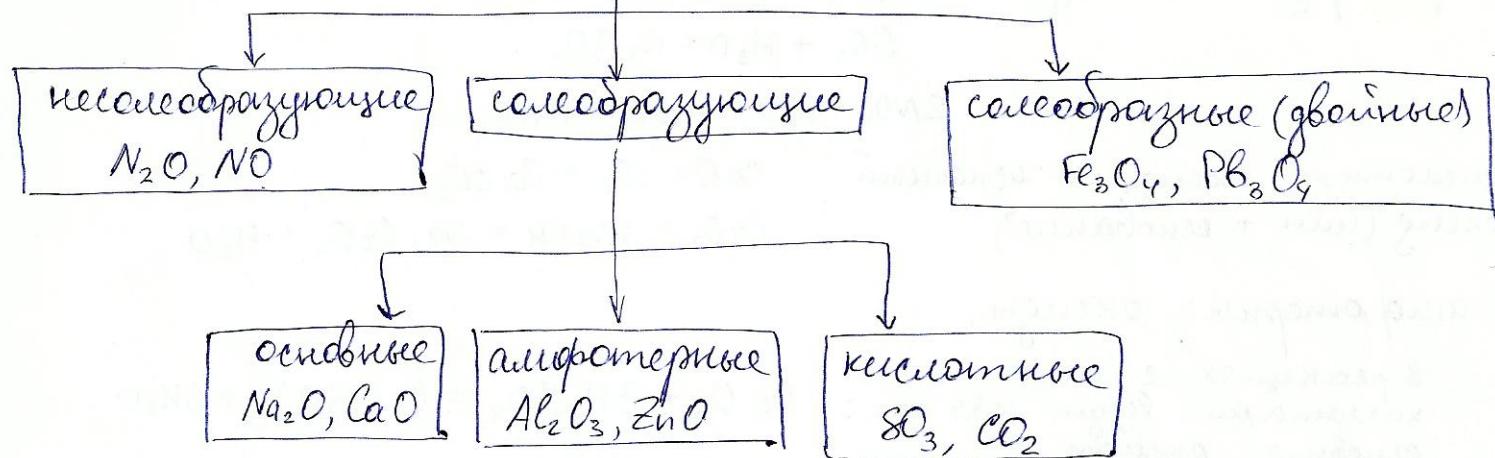
По длине волны света, поглощаемой при переходе из орбитали с запретной энергией  $\Delta$ , можно определить характерную окраску комплексов.

2. Оксиды, их классификация, получение, свойства.

Оксиды — неорганические соединения, образованные атомами двух элементов, один из которых — кислород в степени окисления — 2.

Классификация оксидов:

# Оксиды



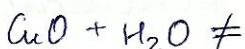
Общие способы получения оксидов:

- 1) окисление простых б-б :  $2\text{Cu} + \text{O}_2 = 2\text{CuO}$   
 $\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$
- 2) окисление монных б-б :  $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$   
 $2\text{CuS} + 3\text{O}_2 = 2\text{CuO} + 2\text{SO}_2$
- 3) обезвоживание кислот (напрев ими действие  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) :  $\text{H}_2\text{SiO}_3 = \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$   
 $2\text{HNO}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 = \text{N}_2\text{O}_5 + 2\text{HPO}_3$
- 4) напрев гидроксидов металлов:  $\text{Mg}(\text{OH})_2 = \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}\uparrow$   
 $2\text{Al}(\text{OH})_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}\uparrow$
- 5) прокаливание солей кисло-  
родсодержащих кислот :  $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2\uparrow$   
 $2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 = 2\text{CuO} + 4\text{NO}_2\uparrow + \text{O}_2\uparrow$   
 $2\text{FeSO}_4 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2\uparrow + \text{SO}_3\uparrow$
- 6) спектические способы :  $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$   
 $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$   
 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2\uparrow$

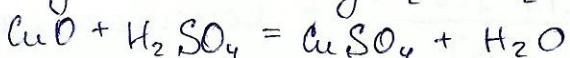
Хим. свойства оксидов:

a) основные оксиды:

с водой реагируют только оксиды ионогенных и ионогеногеногенных металлов :



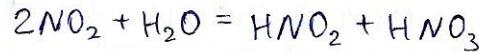
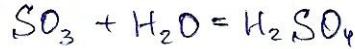
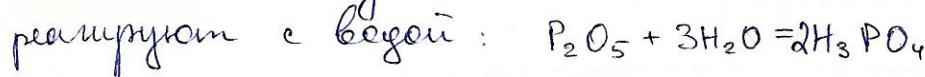
с сильными кислотами ре-  
агируют все основные оксиды



основный оксид + кислотный  
оксид :

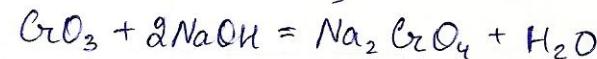
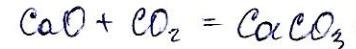


5) кислотные оксиды:



кислотные оксиды + основный

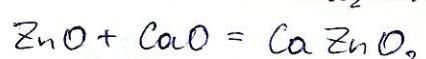
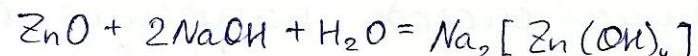
оксид (ион + основание)



6) амфотерные оксиды:

в реакциях с сильными  
кислотами ведут себя как:  $Cr_2O_3 + 3H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3H_2O$   
основные оксиды

в реакциях с основаниями  
или основными оксидами:  
ведут себя как кислотные оксиды



### Блок 3.

1. Электролитической диссоциации. Кислоты и основания по Аррениусу. Константы кислотности и основности.

Все растворимые в воде в-ва относят к одной из двух групп: а) электролиты - в-ва, которые в растворе или под действием ионизирующего реагента подразделяются на ионы; б) нелектролиты - в-ва, которые в растворе или в растворе ионов не образуют.

Расположение электролитов на ионах при растворении в воде называют электролитической диссоциацией.

### Аррениус:

кислоты:

при диссоциации в водном р-ре образуют ионы  $H^+$ .

основания:

при диссоциации в водном р-ре образуют ионы  $OH^-$ .

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad - \text{коэффициент кислотности } pK_a = -\lg K_a.$$

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \quad - \text{коэффициент основности } pK_b = -\lg K_b.$$

2. Кислоты, их классификация, получение, свойства. Кислоты - окислители.

Кислотами называют сложные  $\text{В-ва}$ , содержащие атомы водорода, способные замещаться на атомы металлов.

В самом широком понимании, кислота — это  $\text{В-ва}$  (кислоты), которые отдают ион водорода  $\text{H}^+$  другому  $\text{В-ву}$  (основанию).

Классификация кислот:

- 1) по генетическому составу:
  - кислорододержащие;
  - бескислородные;
- 2) в зависимости от числа атомов водорода, способных замещаться на металлы:
  - односильные;
  - двухсильные;
  - многосильные;
- 3) по способности отдавать ионы  $\text{H}^+$ :
  - сильные;
  - слабые;
- 4) по устойчивости:
  - устойчивые;
  - неустойчивые;
- 5) по растворимости в воде:
  - растворимые;
  - нерастворимые.

Способы получения:

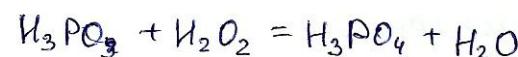
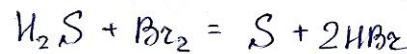
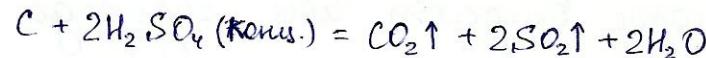
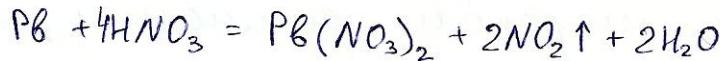
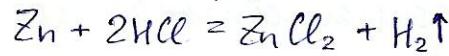
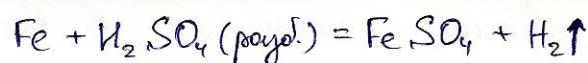
- 1) бинарные соединения реагируют с водой:
$$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$$
$$4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HNO}_3$$
$$\text{PBr}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{HBr} \uparrow$$
- 2) однотипные реакции кислот с солями:
$$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{CaSO}_4 \downarrow$$
$$\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) = \text{NaHSO}_4 + \text{HCl} \uparrow$$
$$\text{AgNO}_3 + \text{HCl} = \text{AgCl} \downarrow + \text{HNO}_3$$
- 3) неметаллы + водород:
$$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$$
$$\text{H}_2 + \text{S} = \text{H}_2\text{S}$$
- 4) неметаллы реагируют с кислотами-окислителями:
$$3\text{P} + 5\text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{NO}$$
$$\text{S} + 2\text{HNO}_3 = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NO}$$
$$\text{I}_2 + 10\text{HNO}_3 = 2\text{HIO}_3 + 10\text{NO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$$

Кин. св-ва кислот:

- a) кислотно-основные реакции:
$$\text{CuO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$$
$$\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$$
$$\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} +$$
$$\text{KOH} + \text{H}_3\text{PO}_4(\text{изд}) = \text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$$
- b) взаимодействие с кислотно-основными индикаторами



8) окислительно-восстановительные реакции



### Тема 10.

1. Термодинамические функции хим. реакции: энтропия, энталпия, энергия Гиббса. Второй закон в применении к хим. реакции при постоянных температуре и давлении.

$$H = U + pV - \text{энталпия}.$$

У каждой  $m/g$  системы существует аддитивная функция состояния  $S$ , называемая энтропией, которая обладает следующими свойствами: энтропия изолированной системы всегда возрастает со временем, если система неравновесная, и остаётся постоянной, если она находится в состоянии равновесия.

$$G = H - TS - \text{энергия Гиббса}.$$

Самопроизвольно могут протекать только те хим. реакции, которые приводят к увеличению общей энтропии Вселенной.

Хим. системы не изолированные, в них происходит или выделяется теплота.

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{Вн.}} &= \Delta S_{\text{хим.р.}} + \Delta S_{\text{окр.р.}} > 0 \\ \Delta S_{\text{окр.р.}} &= - \frac{\Delta H_{\text{хим.р.}}}{T} \end{aligned} \Rightarrow \Delta S_{\text{хим.р.}} - \frac{\Delta H_{\text{хим.р.}}}{T} > 0$$
$$\Delta H - T \Delta S < 0$$

Таким образом,  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S < 0$  — общий критерий самопроизвольности хим. реакций при  $p, T = \text{const.}$

### 2. Ионизация солей.

Ионизация — одинарная реакция между водой и растворёнными соединениями. С учётом того, что вода — дипольное соединение, она может как отдавать ионы  $H^+$  основаниям, так и захватывать их у кислот.

Основные типы ионизации солей:

Тип соли	Пример	Ион, реагирующий с водой	pH раствора (среда)
Катион - из сильного основания, анион - из сильной кислоты.	$\text{NaCl}, \text{KNO}_3$	—	$\approx 7$ (нейтр.)
Катион - из слабого основания, анион - из сильной кислоты.	$\text{NH}_4\text{Cl}, \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	катион (гидратированный катион)	$< 7$ (кисл.)
Катион - из сильного основания, анион - из слабой кислоты.	$\text{KCN}, \text{Na}_2\text{CO}_3$	анион	$> 7$ (щелоч.)
Катион - из слабого основания, анион - из слабой кислоты.	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	катион и анион	$< 7, K_a > K_b$ $> 7, K_a < K_b$

$K_h = \frac{K_w}{K_a}$  или  $K_h = \frac{K_w}{K_b}$  — константа гидролиза.

### Блок 11.

1. Электрохимические цепи. ЭДС цепи, её связь с термодинамическими свойствами реакции.

Электрохимические цепи — системы из электродов, находящихся в одном и том же электролите либо в контактирующих друг с другом различных электролитах. Чемотриковая энергия является энергией Тийбса ОВР.

ЭДС — разность потенциалов на концах равновесной электрохимической цепи.  $E = E_{\Pi} - E_{\Lambda}$

Если гальванический элемент работает обратимо при  $p, T = \text{const}$ , то его ЭДС однозначно связана с  $\Delta G$  протекающей в нём хим. реакции. Уменьшение  $\Delta G$  равно электрической работе, которую можно совершить гальваническим элементом:  $\Delta G = -nFE$ , где  $n$  — коэф. Фарадея,  $F$  — число Фарадея.

Зная стандартную ЭДС гальванического элемента, можно рассчитать  $\Delta G^\circ$  и константу равновесия протекающей в элементе реакции:

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{nFE^\circ}{RT}\right)$$

2. Каскадные умыводороды (алканы). Синтез и хим. свойства

Механизм радикального замещения.

Простейший класс органических соединений — предельные (каскадные) умыводороды. Это название связано с тем, что их молекулы содержат максимально возможное при данном умыводном скелете число атомов водорода.

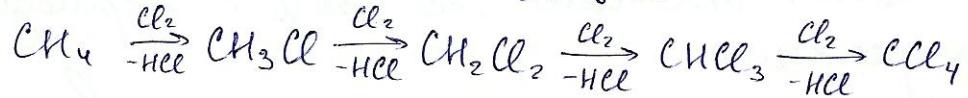
Умыводороды с открытым скелетом называются алканами. Общая формула:  $C_nH_{2n+2}$ .

Каждый атом умыводна в алканах находится в состоянии  $sp^3$ -гибридизации и образует 4 σ-связи C-C и C-H.

Основу молекул алканов составляет умыводный скелет, который может принимать разные геометрические формы (конформации).

Хим. свойства:

1) при взаимодействии алканов с галогенами (хлором и бромом) под действием УФ-излучения или высокой температуры образуется смесь продуктов отmono- до полихлорированных алканов. Общая схема:



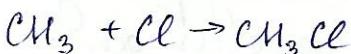
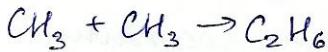
Реакции образования хлориатана проектируют по цепному механизму, который характеризуется следующими стадиями (механизм радикального замещения):

а) образование цепи:  $Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl$

б) рост цепи. Радикаль хлора отнимает у молекулы алкана атом водорода:  $Cl + CH_4 \rightarrow HCl + CH_3$

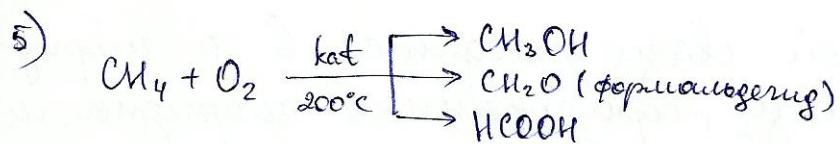
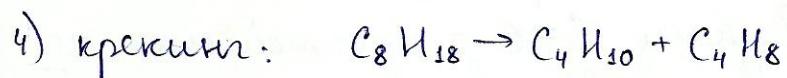
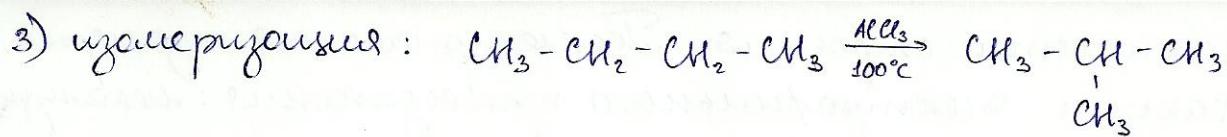
При этом образуется алькильный радикал, который отнимает атом хлора у молекулы хлора:  $CH_3 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + Cl$

Эти реакции повторяются до тех пор, пока не произойдет отрыв цепи по однай из реакций:  $Cl + Cl \rightarrow Cl_2$



Суммарное уравнение реакции:  $CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3Cl + HCl$

2) нитрование (реакция Коновалова):  $CH_3-CH_3 + HNO_3 \xrightarrow{t} CH_3-CH_2-NO_2 + H_2O$



6) в воздухе окисляется горючим газом  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

### Блок 12.

1. Геометрия молекул. Модель ОЭПВО.

Теория отталкивания электронных пар валентных орбиталей (ОЭПВО) — один из подходов в химии, необходимый для объяснения и предсказания геометрии молекул.

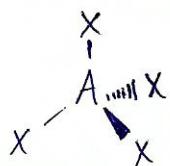
Согласно этой теории единицы повышенной электронной плотности — электронные пары связей и неподелённые пары — расположаются на максимальном удалении друг от друга. Иными словами, молекула всегда будет принимать форму, при которой отталкивание внешних электронных пар минимизируется.

Основные геометрические формы расположения электронных пар согласно теории ОЭПВО:

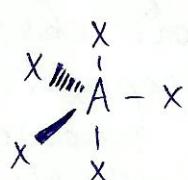
$N=2$ : линейная  $X - A - X$

$N=3$ : треугольник  

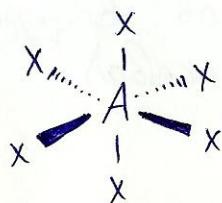

$N=4$ : тетраэдр



$N=5$ : треугольная бипиралида



$N=6$ : октаэдр



2. Алькены, особенности строения. Геометрическая изомерия  
хим. св-ва. Реакции электрофильного присоединения: механизм

Углеводороды с двойными связями  $C=C$  — простейшие не-  
предельные (ненасыщенные) соединения. Углеводороды с одной  
двойной связью называются алькенами.

Общая формула:  $C_nH_{2n}$

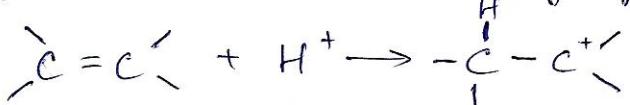
Атомы углерода при двойной связи находятся в  $\text{sp}^2$ -гибридном  
состоании. Три  $\sigma$ -связи, образованные гибридными  
орбитальми, расположаются в одной плоскости под углом  
 $120^\circ$  друг к другу,  $\pi$ -связь образована при перекрывании  
негибридных  $2p$ -орбиталей соседних атомов углерода. Таким  
образом молекулы, содержащие двойную связь, имеют иное  
кое строение.

Две алькены характерна изомерия углеродного скелета.  
Кроме того, у алькенов есть изомерия положения двойной  
связи и цис-транс-изомерия.

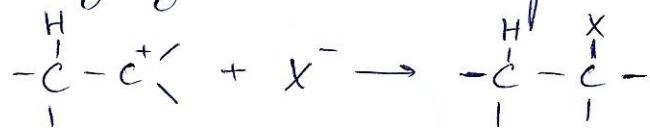
Хим. св-ва:

1) типичные реакции алькенов протекают по механизму  
электрофильного присоединения. Это типичные процессы, про-  
текающие в несколько стадий:

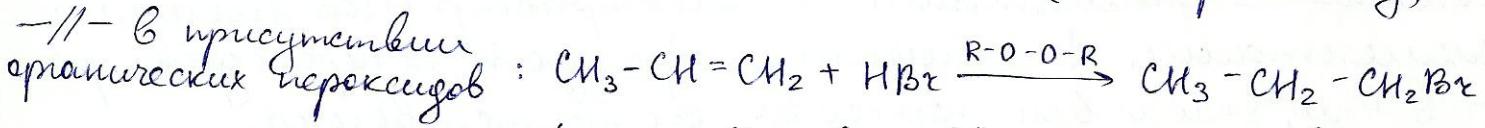
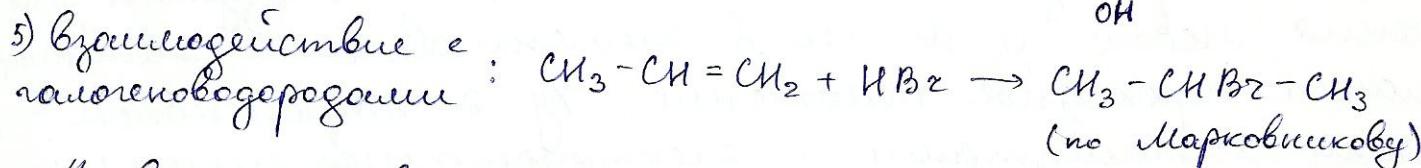
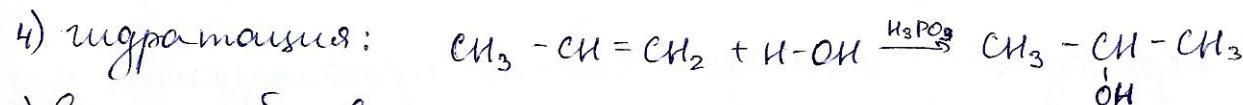
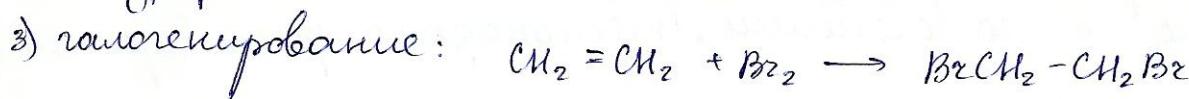
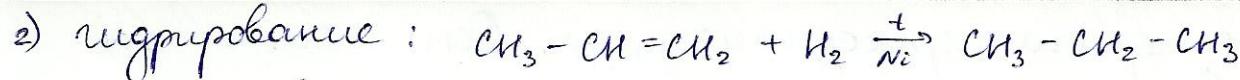
а) электрофорическая гетероза (чаще всего  $H^+$ ) взаимодействует  
с  $\pi$ -электронами двойной связи и за их счёт образует  
 $\sigma$ -связь с одним атомом углерода, давая карбокатион:



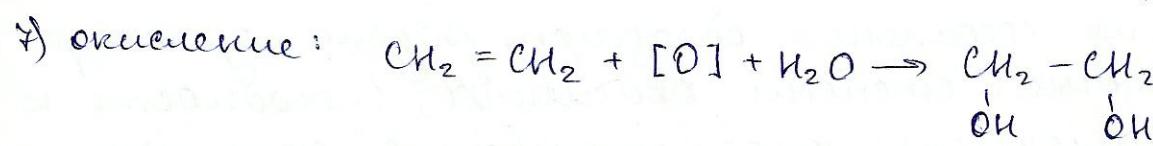
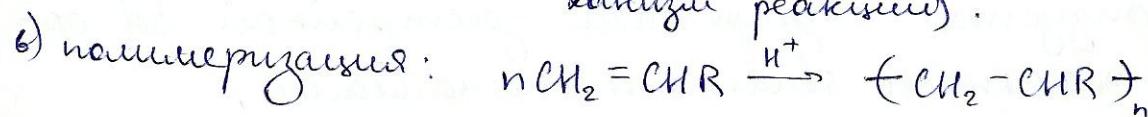
б) карбокатион реагирует с анионом  $X^-$ , образуя вторую  
 $\sigma$ -связь за счёт электронной пары аниона:



Нен. водорода может присоединяться к молекуле из двух  
атомов углерода при двойной связи. Если эти атомы  
углерода разные, то нен. водорода преимущественно при-  
соединяется к тому из двух атомов углерода, при котором  
больше атомов водорода и меньше УВ (записано Марковникова).



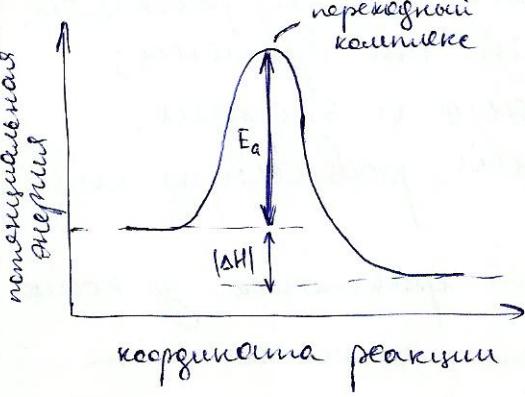
(“анти-Марковников”, т.к. присутствие пероксида обуславливает радикальный, а не ионный механизм реакции).



### Тема 13.

1. Энергетический барьер хим. реакции. Способы активации реагентов.

Все энергетические кривые имеют один и тот же вид: между реагентами и продуктами всегда имеется один или несколько максимумов — энергетических барьеров. С хим. точки зрения это очевидно: хим. реакция включает в себя разрывение одних хим. связей и образование других. Разрыв связей в молекулах реагентов требует затраты энергии, т.е. преодоления энерг. барьера (или нескольких барьеров). Конфигурацию ядер ближе этого барьера называют переходным состоянием между реагентами и продуктами.



$E_a$  — энергия активации;

$\Delta H_f$  — тепловой эффект реакции.

Способы активации реагентов:

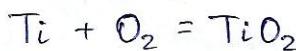
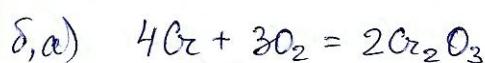
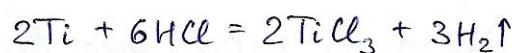
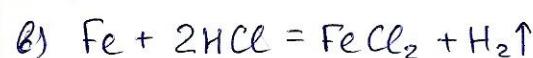
- нагревание;
- действие света;
- использование катализатора;
- избор растворителя.

2. d-элементы первого переходного ряда. Осн. хим. свойства: взаимодействие с галогенами, кислородом, растворение в кислотах.

Некоторые переходные элементы обычно называются для обозначения этого из d- и f-элементов. Эти элементы занимают переходное положение между электронно-атомными S-элементами и электропротиводействующими p-элементами. d-элементы образуют 3 переходных ряда - 6 4-и, 5-и и 6-и переходных соответственно.

Первый переходный ряд включает 10 элементов, от Sc до Yn. Он характеризуется внутренней электронной 3d-орбиталью. Все d-элементы являются металлическими, d-элементы и их соединения обладают рядом характерных свойств: переменные степени окисления; способность к образованию комплексных ионов; образование ограниченных соединений.

Хим. свойства:



#### Тема 14.

1. Хим. равновесие. Константа равновесия и её свойства. Принцип Ньютона.

Хим. равновесие — состояние хим. системы, в котором обратимо протекают одна или несколько хим. реакций. При этом: а) кон-ва веществ не зависят от времени; б) определяются концами массы и энергии.

Скорости прямой и обратной реакции равны при хим. равновесии.  $\Delta G = 0$ .

$$K_a = \frac{\prod a_j^{z_j}}{\prod a_i^{z_i}}$$

константа равновесия

$a$ -активности.

$K >> 1$  — реакция идёт практический до конца  
 $K \ll 1$  — практический не идёт  
 $K \approx 1$  — в равновесной системе присутствуют как продукты, так и реагенты.

Принцип Ле Шателье:

"При внешнем воздействии на систему, находящуюся в состоянии хим. равновесия, последнее изменяется так, чтобы снизить это воздействие".

"Снижение равновесия" справа означает, что образуется больше продуктов (увеличивается выход правильной реакции), слева - больше реагентов (выход уменьшается).

2. Ароматические углеводороды. Строение. Реакция электрофильтрального замещения, механизмы. Влияние заместителей на реакционную способность бензольного ядра и ориентацию замещения.

Ароматическими УВ называют б-ва, в молекулах которых содержатся одно или несколько бензольных конденсированных групп атомов углерода с общими характеристиками следей.

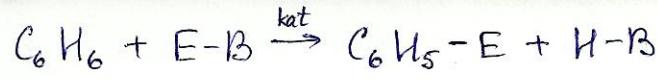
Молекула бензола:



это формула не совсем точно отображает строение бензола. Она противоречит его хим. свойствам. На самом деле, в бензоле реализуется особый тип связи между атомами углерода, который иногда называют "ароматической связью". Каждый атом углерода в шестичленном цикле находится в  $\text{sp}^2$ -гибридном состоянии и образует при  $\sigma$ -связи - с двумя атомами углерода и одним атомом водорода, - лежащие в одной плоскости. Взаимное расположение  $\sigma$ -связей равно  $120^\circ$ . Таким образом, все шесть атомов углерода лежат в одной плоскости, образуя правильный шестиугольник ("октагон").

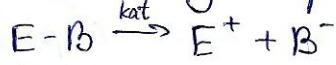
Кроме того, у каждого атома углерода есть еще по одному  $\pi$ -электрону. Все шесть электронов взаимодействуют между собой, образуя единую  $\pi$ -электронную систему, состоящую от  $\sigma$ -в-в изолированных  $\pi$ -связей. Таким образом, в молекуле бензола осуществляется круговое сопротивление.

Электрофильтральное замещение в молекуле бензола. В этой реакции происходит замещение атома Н на группу атомов в структуре электрофила (E):

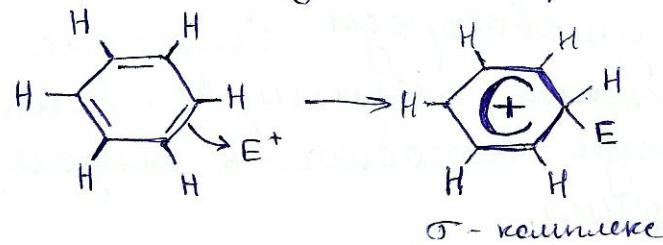


Способы:

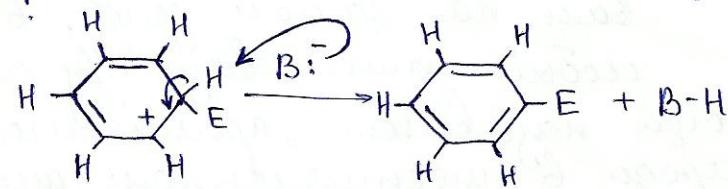
а) гетероатомический реагент сложи  $E-B$  при взаимодействии с ароматизатором и образование электрофильной гидроксилы:



б) электрофил атакует бензольное кольцо и забирает из его  $\pi$ -электронной системы два электрона для образования  $\sigma$ -связи  $C-E$ :



б) образующийся  $\sigma$ -комплекс обладает повышенной энергией, т.к. ароматическая система в бензольном кольце разрушена. При её восстановлении  $\sigma$ -комплекс выбрасывает ион  $H^+$ , а освободившиеся два электрона связи  $C-H$  идут на восстановление  $\pi$ -электронной системы в  $C_6H_5E$ . Выделившийся ион  $H^+$  взаимодействует с анионом  $B^-$  и образует второй продукт реакции —  $H-B$ :



Если в реакцию замещения вступает не бензол, а его замещеные или какое-либо другое ароматическое соединение, то уже имеющееся в бензольном кольце заместители определяют те положения, в которых находит дальнейшее замещение. Это связано с тем, что заместители за счёт электрических эффектов изменяют распределение электронной плотности в бензольном кольце. Заместители подразделяют на электроподотягивающие (+) и электроотталкивающие (-) в зависимости от знака проявляемого ими электрического эффекта.

Э/г заместители называют заместителями I-го рода, или орто-пара-ориентантами. Все они, кроме галогенов, увеличивают активность кольца в реакциях замещения. Э/г заместители увеличивают электронную плотность в конjugированной системе.

7/а заместителем синтетич. электронную плотность в со-  
пряженной системе. Их называют заместителями II-го ро-  
да, или лимба-ориентантами. Все они повышают актив-  
ность бензольного кольца в реакциях замещения.

### Бисект 15.

1. Межмолекулярные взаимодействия и их влияние на  
св-ва веществ. Примеры водородной связи в органических  
и неорганических веществах.

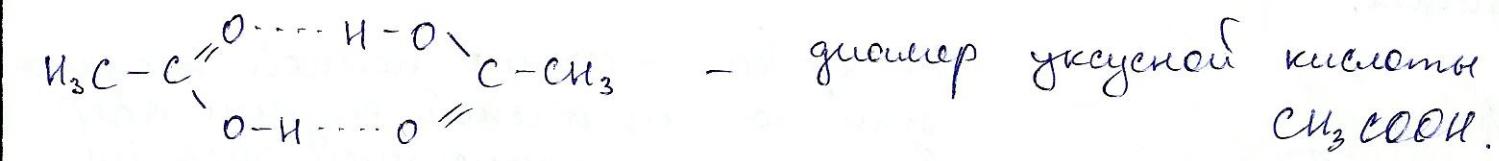
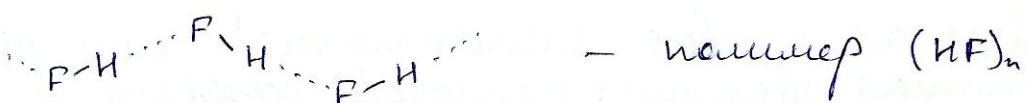
Оминие реальных газов от идеальных, существование  
тидкостей и молекуллярных кристаллов обусловлено вза-  
имодействием молекул между собой, не приводящим к разрыву  
или образованию новых хим. связей! Хотя различают  
несколько видов ММВ, большинство из них обусловлено  
одним наблюдаемым ван-дер-ваальсовым сил., имеющим уни-  
версальный характер в том смысле, что их значение завис-  
ит от хим. природы молекул лишь опосредованно, из физ.  
св-ва.

Ван-дер-ваальсовые взаимодействия:

- 1) ориентационное —  между поларными молекулами;
- 2) индукционное —  между неполярной и поларной молекулами;
- 3) дисперсионное —  между неполярными молекулами.

Водородная связь — притяжение  между атомом водорода (+)  
одной молекулы и атомами F, O, N (-) другой молекулы.

Примеры:



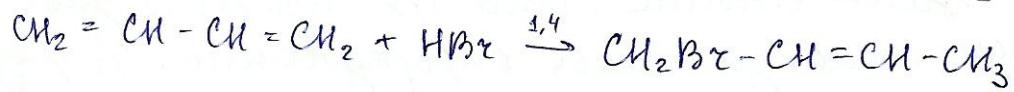
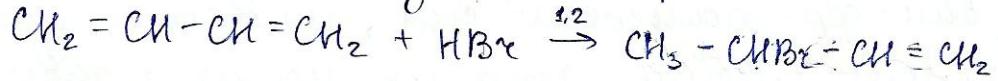
2. Диски. Особенности спиралейных дисков. 1,2- и 1,4-при-  
соединение, зависимость от температуры. Понятие о тер-  
модинамической и кинетической контроле.

Алифат. (диски) — непределенные УВ, содержание 2 двойных  
связей. Их св-ва зависят от взаинного расположения двойных  
связей.

Общая формула:  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ .

Комбинационное практическое применение имеют сопряжённые диски, в молекулах которых двойное связи разделены ровно одной σ-связью. В сопр. дисках π-электронные системы двойных связей перекрываются между собой и образуют единую π-электронную систему, где электронная неподеленность уже не принадлежит отдельным связям, а делокализована по всем атомам.

Эти диски характерны обычные реакции гетероатомного присоединения, свойственные соединениям с двойной связью. Благодаря сопряжению двойных связей в единую систему реакции присоединения могут протекать в двух параллельных направлениях: к одной из двойных связей (1,2-присоединение) или в крайнее положение сопряжённой системы с образованием новой двойной связи в центре системы (1,4-присоединение).



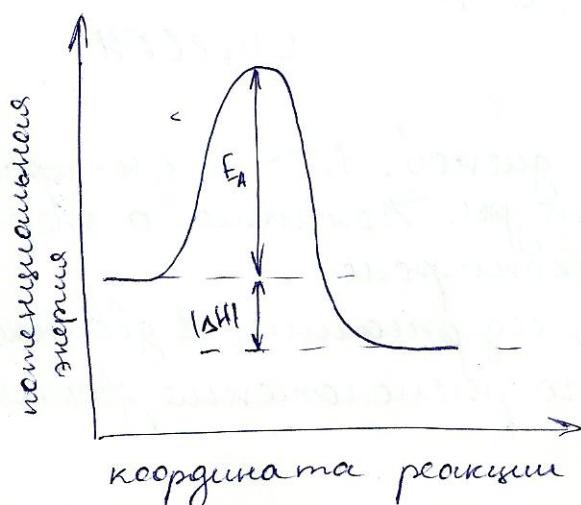
Рассмотрим конкурирующие обратимые реакции:



Если соотношение конкурирующих продуктов определяется кинетическими парашютами, т.е. константами скорости прямых реакций, то речь идёт о кинетическом контроле, если же это задаётся термодинамическими парашютами, т.е. константами равновесия, то говорят о термодинамической контроле процессов.

### Бытьем 16.

1. Энергетическая кривая гетерогенной хим. реакции. Прямая и обратная реакции: тепловой эндрекс и энергия активации.



Эн. кривые — сечение нашей поверхности изменения потенциальной энергии ядер. Единственным изменением энергии.

Теоретически все реакции обратимы, практически — нет.

$E_A$  — энергия активации;

$\Delta H$  — тепловой эндрекс.

$$E_{np} = E_A; Q_{np} = -Q_{np}$$

$$E_{osp} = E_{np} + Q_{np}$$

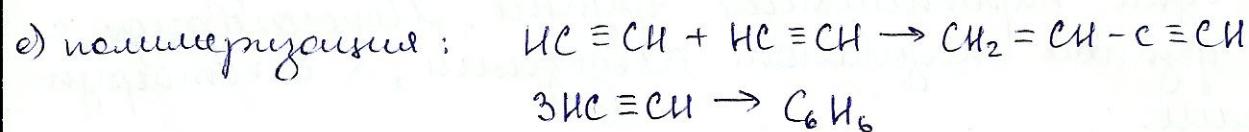
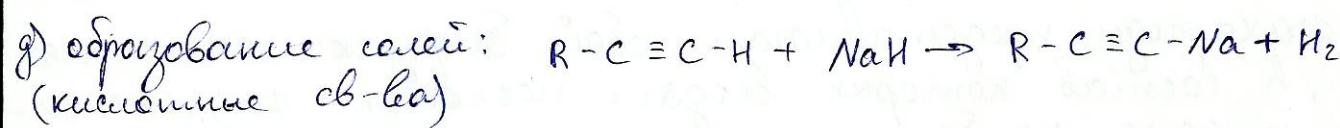
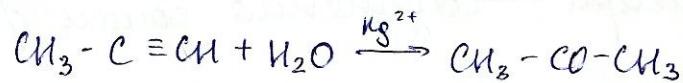
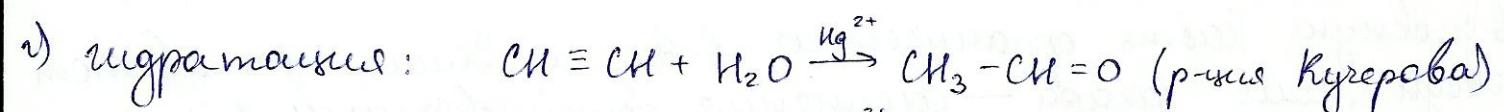
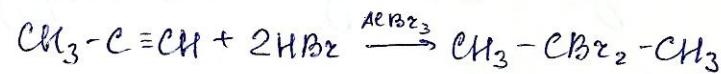
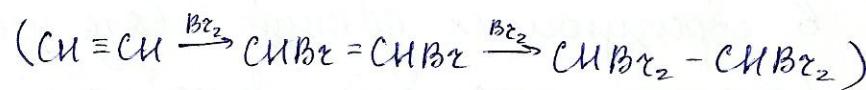
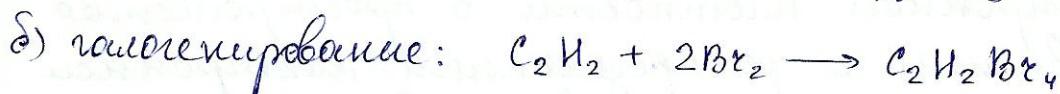
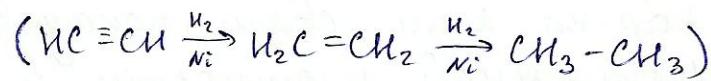
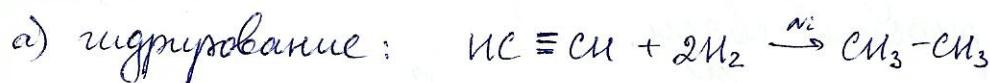
2. Ацетилен. Особенности строения и хим. свойств. Сравнение реакционной способности двойной и тройной связи.

Ацетилен - это непредельные УВ, молекулы которых содержат тройную связь  $C \equiv C$ .

Общая формула:  $C_nH_{2n-2}$

Атомы углерода при тройной связи находятся в состоянии sp-гибридизации. Две  $\sigma$ -связи, образованные гибридными орбитальами, расположены по одной линии под углом 180° друг к другу. Две  $\pi$ -связи образованы при перекрывании двух пар негибридных dр-орбиталей соседних атомов углерода.

Хим. свойства:



Тройная связь является более реакционноспособной, т.к. она имеет две  $\pi$ -связи. ~~и является менее устойчивой, чем двойная связь.~~

## Бисект 17.

1. Характеристики ковалентной хим. связи — длина, энергия, полярность.

Энергия связи — энергия, выделяющаяся при образовании ковалентной связи, или необходимая для разрываения двух связанных атомов. Энергия связи характеризует её прочность.

Длина связи — расстояние между центрами связанных атомов. Чем меньше длина, тем прочнее хим. связь.

Дипольный момент связи ( $\mu$ ) — векторная величина, характеризующая полярность связи.

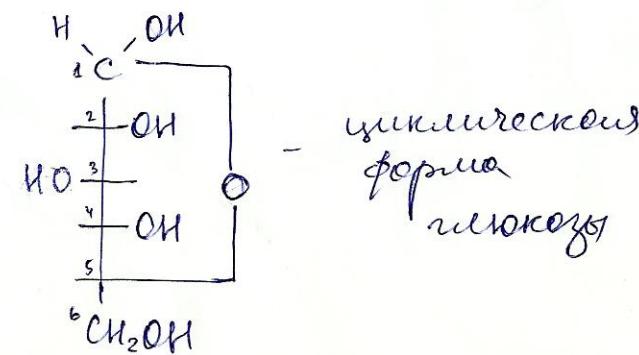
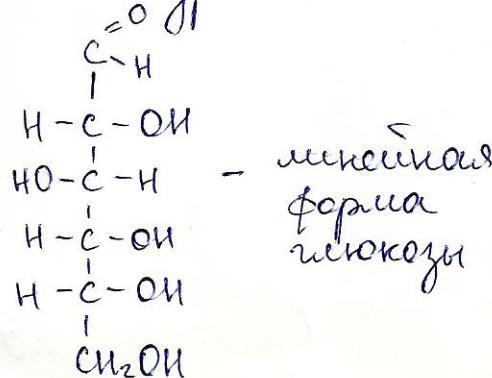
Полярность — характеристика хим. связи, показывающая изменение распределения электронной плотности в пространстве вокруг ядер в сравнении с распределением электронной плотности в образующих данную связь центральных атомах.

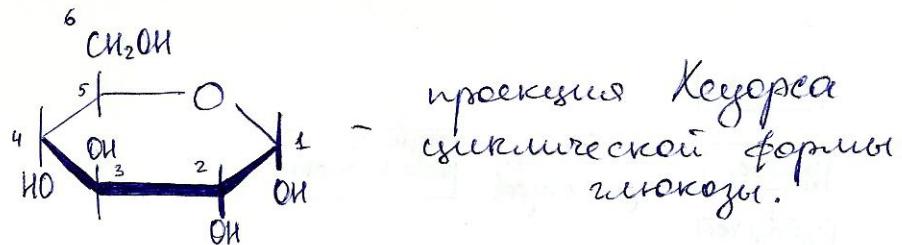
2. Учебоды (альбоды и кетоды). Микроциклические формы глюкозы. Глюкоза как бифункциональное соединение.

Основную часть органического в-ва на Земле составляет глюкоза, или сахара — соединение общей формулы  $C_n(H_2O)_m$  ( $m, n > 3$ ).

Все моносахариды представляют собой бифункциональные соединения, в состав которых входит несколько гидроксильных групп и одна карбонильная группа. Моносахариды с алdehydeйной группой называют альбодами, а с кетогруппой — кетодами.

Самый известный представитель моносахаридов — глюкоза  $C_6H_{12}O_6$ . Глюкоза является бифункциональным соединением, т.к. содержит 2 функциональных группы — одну алdehydeйную и 5 гидроксильных.



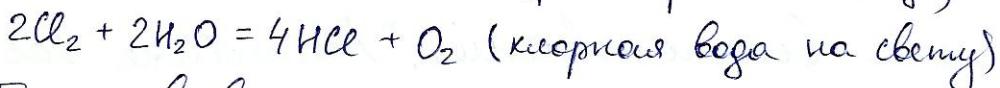
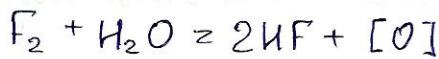


## Тема 18

1. Галогены. Галогеноводороды. Взаимодействие галогенов с водой. Кислородные соединения галогенов.

Галогены — элементы главной подгруппы VII группы. В эту подгруппу входит элемент F, Cl, Br, I и At. Все галогены, кроме искусственно синтезированного радиоактивного At, встречаются в природе только в виде солей. Конденсация галогенов в виде простых в-в невозможна из-за их высокой химической активности.

Все галогены состоят из двухатомных молекул  $\text{X}\text{X}_2$ .



Бром в воде плохо растворим (до 4 масс. %), а йод — практически нерастворим.

Галогеноводороды ( $\text{HX}$ ) — соединения с позитивной ковалентной связью, полярность которой уменьшается в ряду  $\text{HF}-\text{HCl}-\text{HBr}-\text{HI}$  из-за уменьшения % галогена.

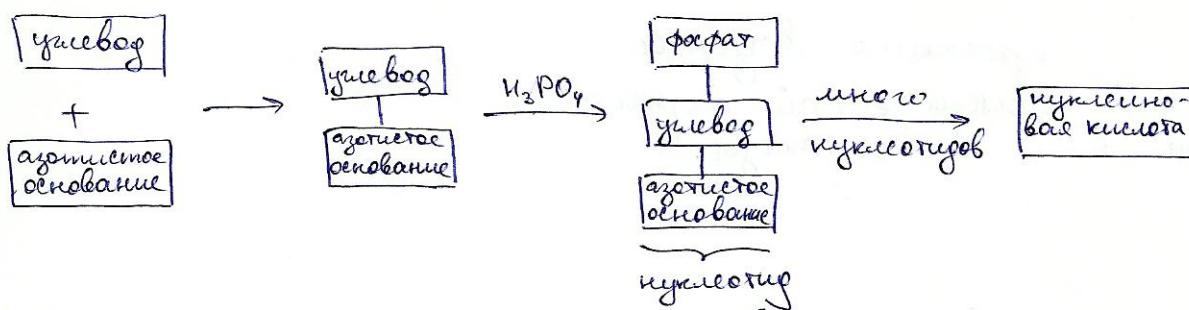
Все галогены кроме фтора проявляют в своих кислородных соединениях разнообразные положительные степени окисления от  $+1$  до  $+7$ . Фтор во всех известных кислородных соединениях проявляет степень окисления только  $-1$ .

Самые характерные кислородные соединения галогенов — оксиды, кислоты состава  $\text{H}\text{X}\text{O}_n$  ( $n=1,4$ ) и их соли.

2. Представление о строении нуклеиновых кислот. Понятие о нуклеотидах и нуклеозидах. Сравнение ДНК и РНК.

Нуклеиновые кислоты — это природные высокомолекулярные соединения (полинуклеотиды), которые хранят последовательную информацию организма и на её основе управляют биосин-

мерами белка.



Известны 2 типа нуклеиновых кислот: ДНК и РНК. В РНК роль сахара выполняет уксусод рибоза  $C_5H_{10}O_5$ , а в ДНК - дезоксиродоза  $C_5H_{10}O_4$ .

Фрагмент нуклеиновой кислоты, состоящий из остатков сахара в химической форме и соединённого с ними азотистого основания, называют нуклеозидом.

Молекулы нуклеозидов содержат спиртовые группы ОН и могут образовывать сложные эфиры с фосфорной кислотой. Монозфирты нуклеозидов и фосфорной кислоты называют нуклеотидами.

### Блок 19.

1. Понятие окисления и восстановления. Понятие восстановителя и окислителя. Влияние среды на продукты ОВР.

Окисление — это потеря электронов. Элемент, который теряет электроны и тем самым увеличивает свою степень окисления, называют восстановителем.

Восстановление — это приобретение электронов. Элемент, который получает электроны и тем самым понижает свою степень окисления, называют окислителем.

### Важнейшие

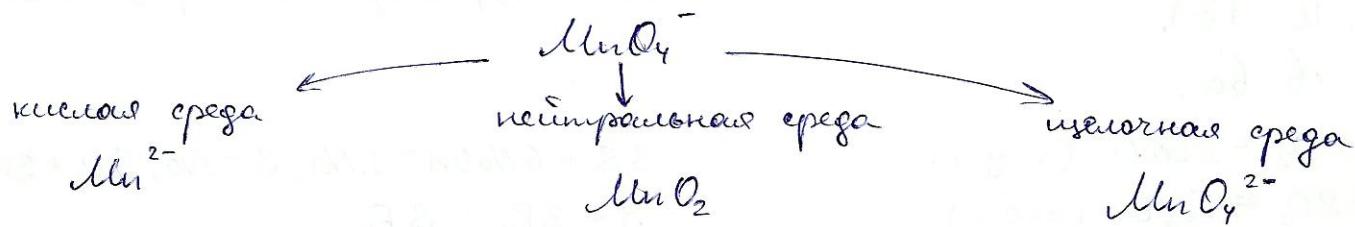
окислители

$O_2$ ,  $O_3$ , галогены, пероксиды,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$  (конц.),  $HClO_4$ ,  $MnO_2$ ,  $KMnO_4$ ,  $K_2Cr_2O_7$ ,  $XeF_6$

восстановители

$C$ ,  $CO$ ,  $H_2$ ,  $Na$ ,  $Ca$ ,  $Al$ ,  $H_2S$ ,  $Na_2S$ , иодиды металлов, аммиачные р-ры щелочнокарбонатных и щелочноземельных металлов.

ОВР могут протекать в различных средах: в кислой, нейтральной и щелочной. В зависимости от среды может изменяться характер протекания реакции между одними и теми же в-вами. Среда влияет на изменение степеней окисления атомов.



2. Аминокислоты как бифункциональные соединения. Природные аминокислоты. Представление о строении белков.

Аминокислоты — важные бифункциональные природные соединения. В состав аминокислот входит аминогруппа  $-NH_2$  и карбоксильная группа  $-COOH$ .

Все природные аминокислоты можно разделить на следующие основные группы:

- a) гемоглобинина  $H_2N-CH_2-COOH$ ;
- б) серосодержащие аминокислоты;
- в) аминокислоты с амфотерической гидроксильной группой;
- г) ароматические аминокислоты;
- д) аминокислоты с кислотными радикалами;
- е) аминокислоты с анионной группой;
- ж) аминокислоты с основными радикалами.

Пептиды — это продукты конденсации двух или более молекул аминокислот.

Белки — это природное полипептиды с высокими значениями молекулярной массы.

Можно выделить 4 уровня в строении полипептидной цепи:

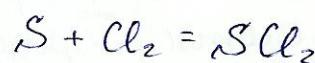
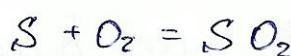
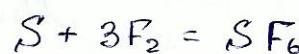
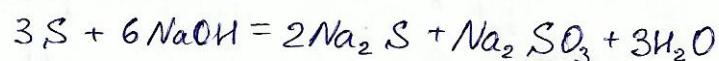
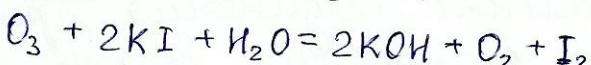
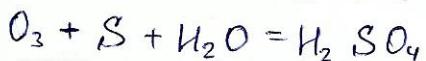
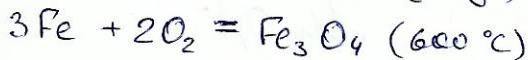
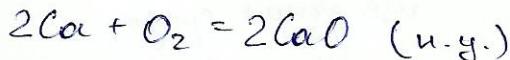
- 1) первичный стро-ра белка — это конкретная последовательность аминокислот в полипептидной цепи.
- 2) вторичная — это конформация полипептидной цепи, т.е. способ скручивания цепи в пространстве за счёт водородных связей между группами  $NH$  и  $CO$ .
- 3) третичная — это трёхмерная конформация полипептидной цепи в пространстве.
- 4) четвертичная — образование за счёт взаимодействия между полипептидными цепями.

## Блокнот 20.

1. Калькогены. Хим. св-ва простых S-S. Калькогениды. Водородные соединения. Оксиды и кислородные кислоты серы.

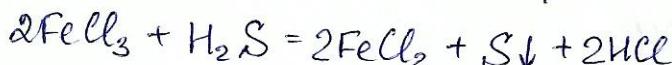
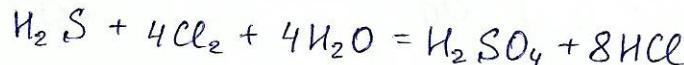
Калькогены — элементы главной подгруппы VI группы (O, S, Se, Te, Po).

Хим. св-ва:

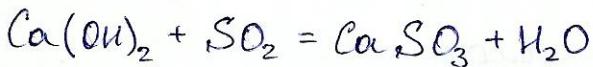
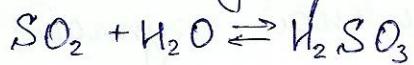


Калькогениды — бинарные хим. соединения калькогенов с металами.

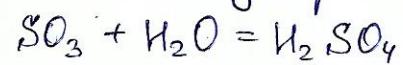
H<sub>2</sub>S — сероводород.



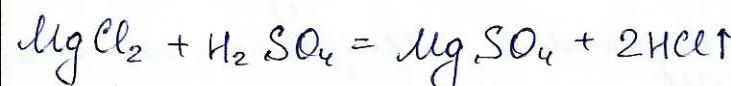
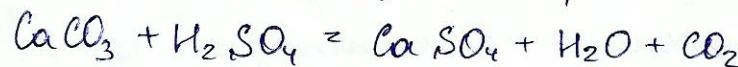
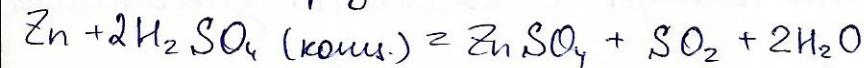
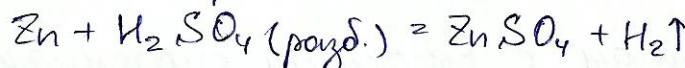
SO<sub>2</sub> — оксид серы (IV).



SO<sub>3</sub> — оксид серы (VI).



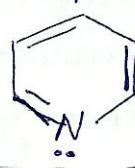
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — серная кислота.



2. Азотсодержащие гетероатомические соединения. Пиридин. Пиррол. Особенности строения, кислотно-основные св-ва, реакции электрофильного ароматического замещения.

Температурные соединения содержат в своих молекулах атомы, в образовании которых принимают участие неспаренные атомы (гетероатомы).

Пиридин  $C_5H_5N$ :

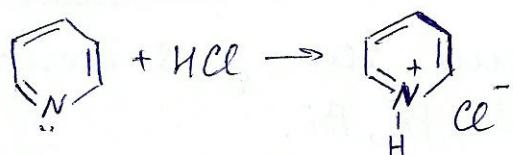


по электронному строению пиридин напоминает бензол. Все атомы углерода и атом азота находятся в  $sp^2$ -гибридном состоянии.

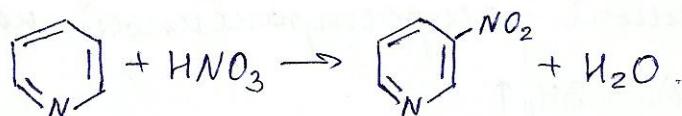
Шесть  $e^-$ -пар (по одному от каждого атома), находящихся на гибридных орбитах, образуют  $\pi$ -электронную ароматическую систему. Из трёх гибридных орбит атома азота две ~~вступают~~ в образование  $\sigma$ -связей  $C-N$ , а третья содержит неподелённую пару  $e^-$ -пар.

Хим. свойства:

а) основные:



б) ароматические:



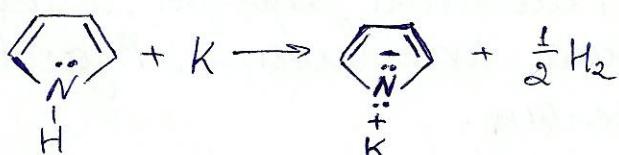
Пиррол  $C_4H_4NH$ :



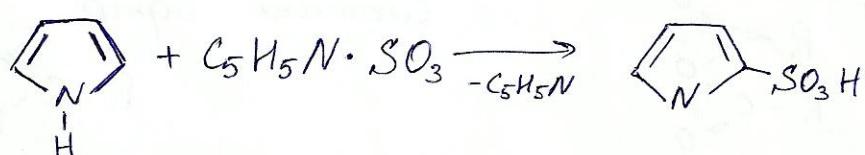
Все атомы углерода и атом азота находятся в  $sp^2$ -гибридном состоянии. Четыре  $e^-$ -пары, находящиеся на гибридных орбитах атомов углерода, и одна  $e^-$ -пара на гибридной орбите атома азота образуют  $\pi$ -электронную ароматическую систему.

Хим. свойства:

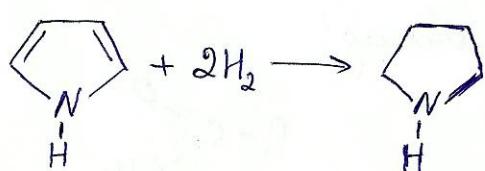
а) кислотные:



б) ароматические:



в) гидрирование:



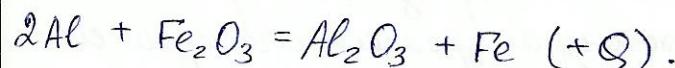
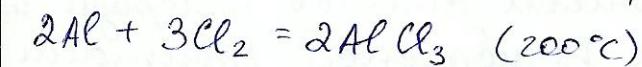
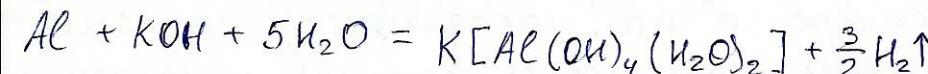
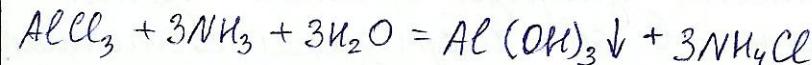
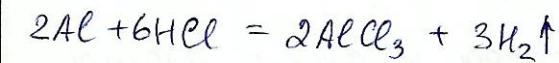
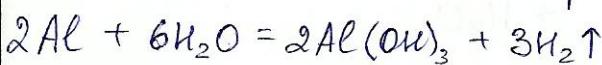
## Блок 21.

1. Основные св-ва р-металлов. Позиция в ПСХГ. Особенности хими активности: взаимодействие с водой, иодидами и кислотами, восстановительные св-ва.

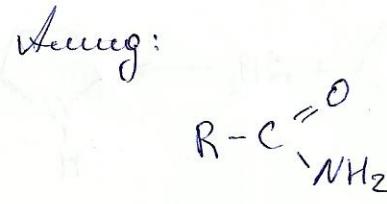
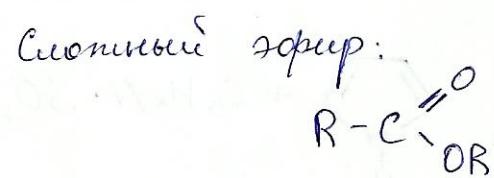
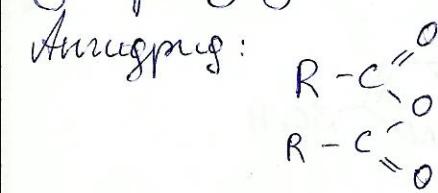
- a) электронные конфигурации, как у неметаллов — изомеричной р-подгруппе;
- б) легкомаковые металлы;
- в) малые заряды  $I_s$ ;
- г) устойчивые полонитивные степени окисления  $+n$  и  $+(n-2)$ , где  $n$  — номер периода;
- д) вниз по подгруппе увеличивается стабильность с.о.  $+(n-2)$ ;
- е) хим. активность меньше, чем у S-металлов.

Р-металлы: Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb, Bi.

Активность — схоже распространяющейся на Землю металлы.



2. Функциональные производные карбоновых кислот — ангидриды, хлорангидриды, сложные эфиры, амиды. Особенности строения, карбоническая активность. Взаимное переходы при производстве кислот.



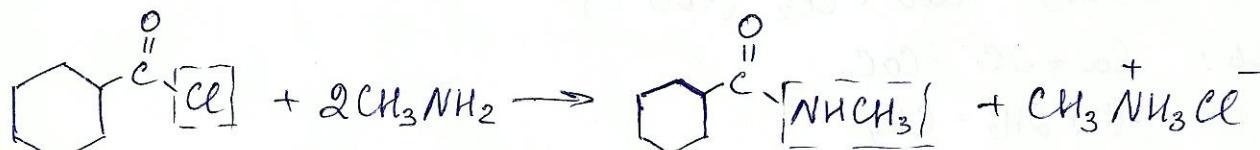
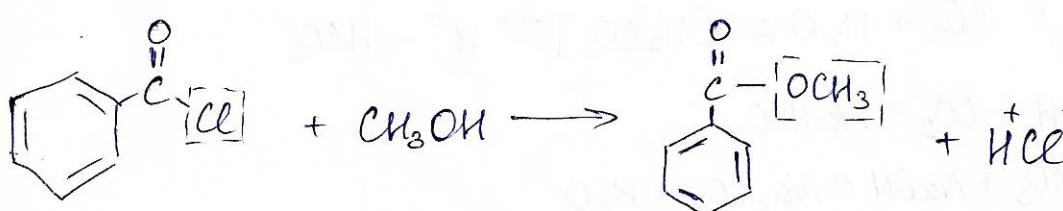
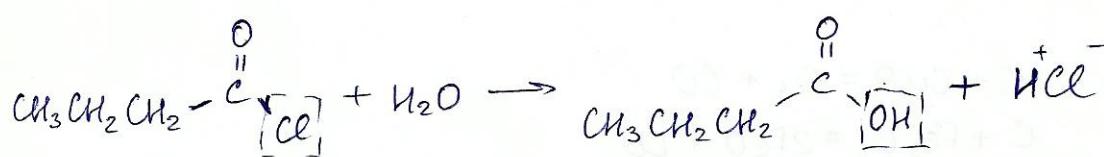
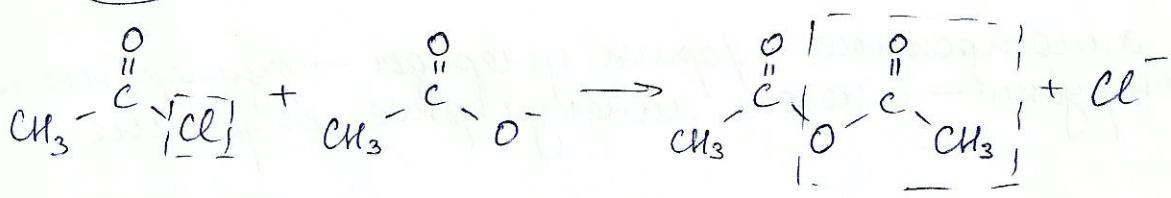
При замещении группы OH в карбоновых кислотах различными группами (X) образуется функциональное производное кислот, имеющие общую формулу R-CO-X.

У всех функциональных производных есть ряд общих свойств. Во-первых, валентность в их функциональной группе имеет степень окисления +3, как и в самих кислотах. Во-вторых, все производные (кроме амидов) — более лабильные соединения, чем кислоты, т.к. в них отсутствуют водородные связи между молекулами.

Более производное с меньшей карбонильной активностью можно получить из соединений с большей карбонильной активностью.

Карбонильная активность:

карбанион  $\text{max}$  > анион  $\text{min}$  > сложный эфир ~ кислота > амид



Вопрос 22.

- Умерод. Особенности строения, физических и химических свойств. Оксиды углерода, упрощающие кислоты и карбонаты.

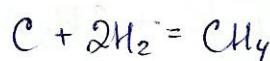
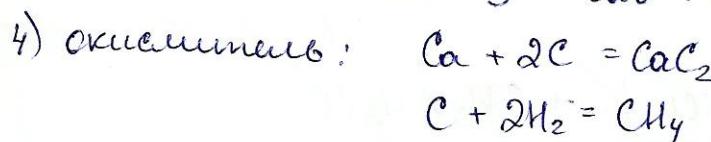
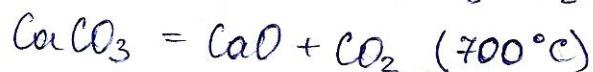
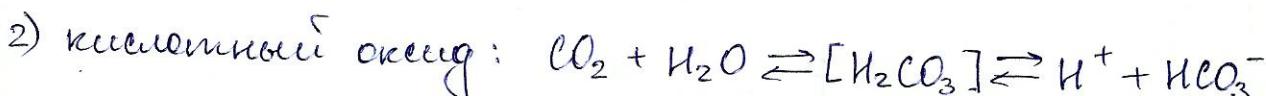
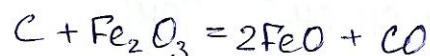
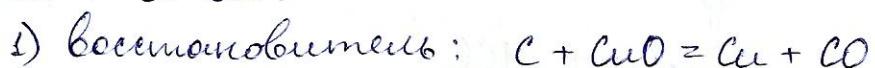
Углерод С - первый элемент IV группы. Атом углерода в соединениях может проявлять все степени окисления от -4 до +4. В природе углерод существует в виде двух аморфных форм:

а) амаз - самое твёрдое ф-во в природе. Атомы углерода в амазе находятся в состоянии  $sp^3$ -гибридизации и образуют аморфную кристаллическую решётку с прочными ковалентными связями.

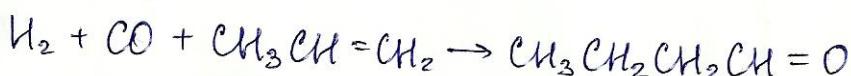
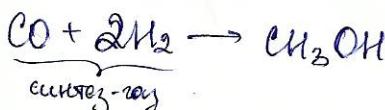
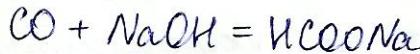
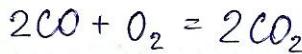
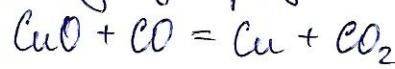
б) графит - самое кристаллическое ф-во, пирокс на озере. Атомы углерода находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации и образуют слои из шестигранных колец.

В отличие от амаза, который является изолированным, устойчивым при электрическом токе. Графит - наиболее искусственные аморфные формы углерода - фуллерены и углеродные нанотрубки - имеют макромолекулярное строение.

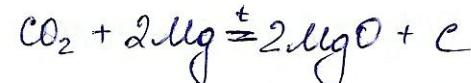
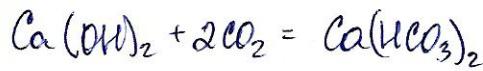
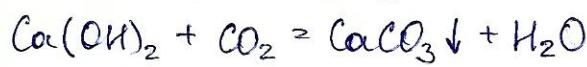
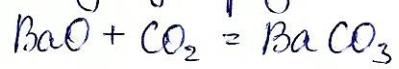
Хим. свойства:



Оксид углерода (II) CO - углекислый газ. ~~оксид углерода~~



Оксид углерода (IV)  $\text{CO}_2$  - умеренно кислый газ.  $\text{O}=\text{C}=0$

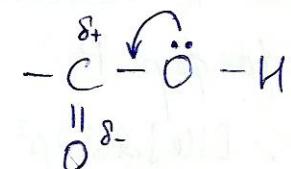


2. Карбоновые кислоты. Особенности строения карбоксильной группы. Хим. св-ва карбоновых кислот.

Карбоневыми кислотами называют соединения, содержащие карбоксильную группу:  $-\text{C}\overset{\text{O}-\text{H}}{=}\text{O}$ .

В состав кислот могут входить несколько таких групп. УВ радикалы в карбоновых кислотах могут быть предельными, непредельными, циклическими или ароматическими.

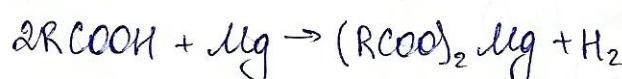
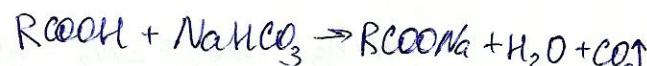
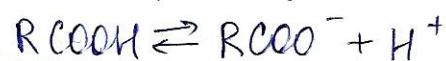
Карбоксильная группа - COOH формально представлена собой сочетание карбонильной -CO- и гидроксильной -OH групп, которые взаимно влияют друг на друга. В группе CO атом углерода несет позитивный положительный заряд и притягивает к себе неподеленную электронную пару атома кислорода в группе OH. При этом электронная плотность на атоме кислорода уменьшается, связи O-H ослабляются, и кислотные св-ва усиливается:



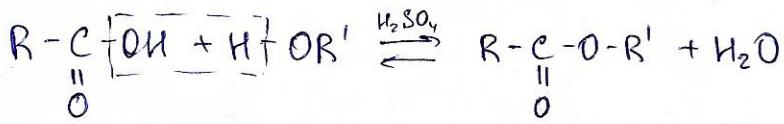
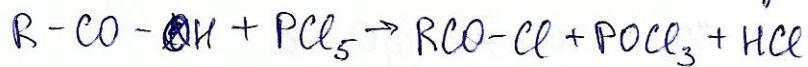
В свою очередь, группа OH несет неположительный заряд на группе CO, которая из-за этого теряет способность к реакциям присоединения, характерным для алdehyдов и кетонов. Таким образом, св-ва группы -COOH усиливается от св-в групп -CO- и -OH по отдельности.

Карбоновые кислоты - химически активные соединения и обладают разнообразными хим. св-вами:

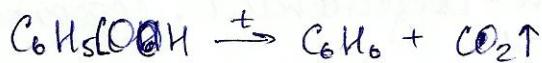
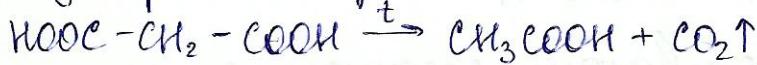
1) Р-яды, сопровождающие растворение связи O-H (кислотное св-во):



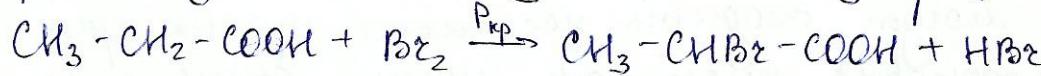
2) образование функциональных производных:



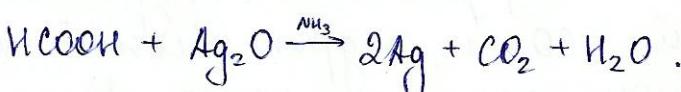
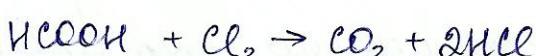
3) декарбоксилирование (выделение  $CO_2$ ):



4) прямое замещение у  $\alpha$ -атома углерода:



5) ОВР:  $RCOOH + 2[H] \rightarrow RCHO + H_2O$



### Блок 23.

1. Подгруппа азота. Типичные степени окисления. Структура простых ф.ф. Водородное соединение  $EH_3$ . Положение и сб-ва амиака, соли аммония.

В V группе к неметаллам относятся гбо элементы — азот  $N$  и фосфор  $P$ .

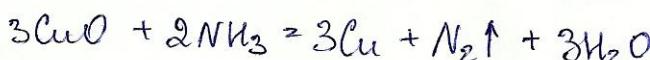
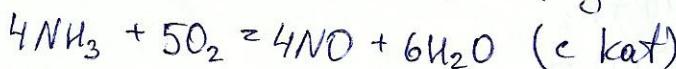
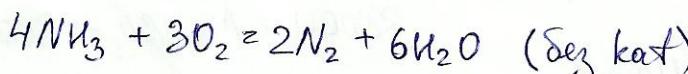
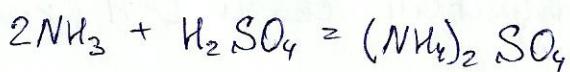
$N$ :  $N \equiv N$ ,  $[He]2s^22p^3$ , степени окисления бе от -3 до +5.

$P$ :   $[Ne]3s^23p^3$ , с.о. -3, 0, 1, 3, 5

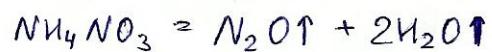
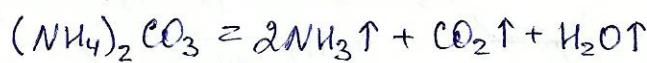
$NH_3$  — амиак:

получение:  $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$  (метод Габера)

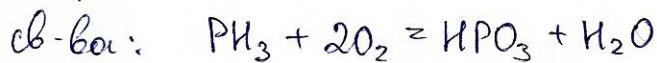
сб-ва:  $2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \rightleftharpoons CaCl_2 + 2H_2O + 2NH_3 \uparrow$



св-ва солей аммония:  ~~$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaCl}_2$~~



$\text{PH}_3$  - фосфин



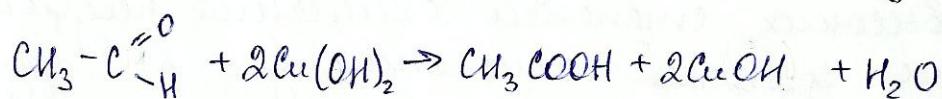
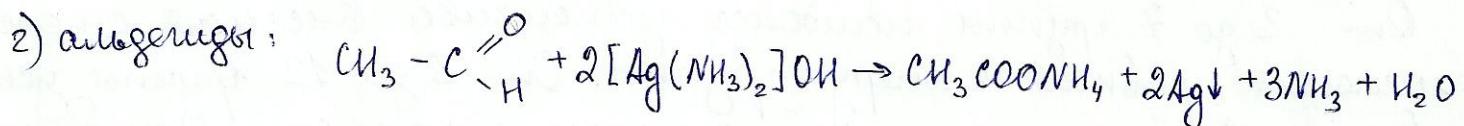
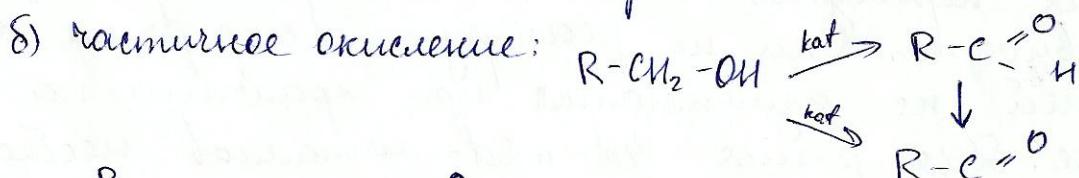
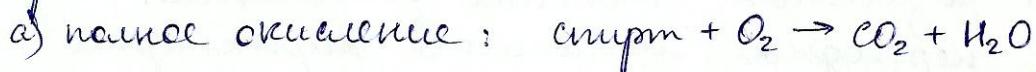
В отличие от аммиака не обладает основными св-вами и практически не реагирует с кислотами.

2. ОВР в органической химии. Восстановление углеводородов, карбонильных соединений, производных кислот. Окисление спиртов, альдегидов, углеводородов.

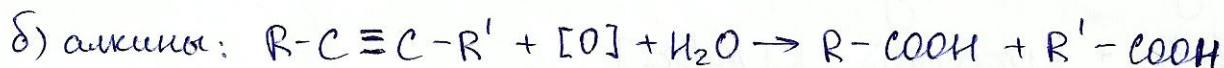
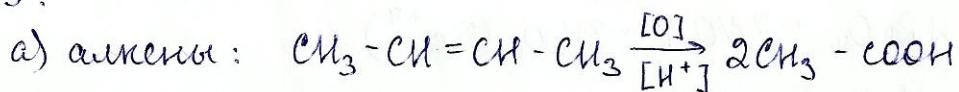
Органическая химия распознает громадный класс р-ций, большинство из которых имеет окисительно-восстановительную природу, т.е. они претекают с переносом  $e^-$ -оф.

Окисление:

1) спирты:



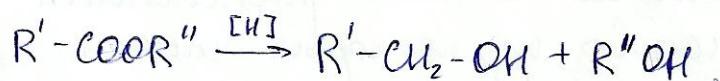
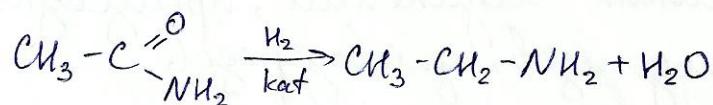
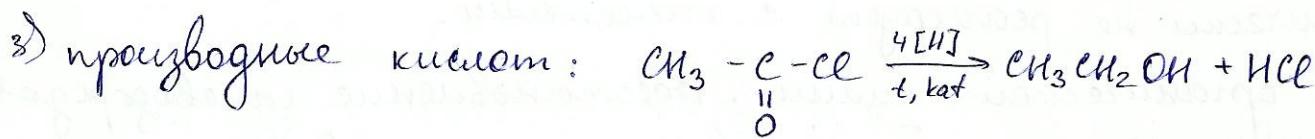
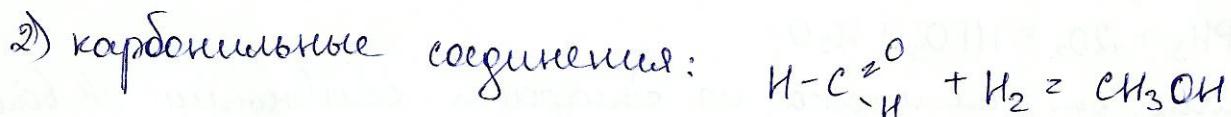
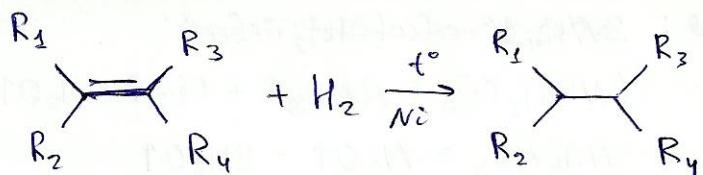
3) УВ:



Восстановление:

1) УВ:



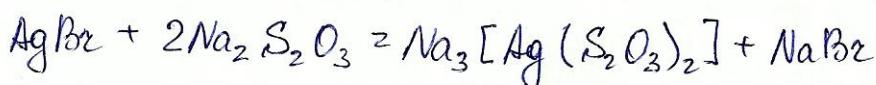
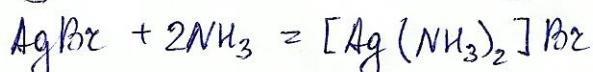
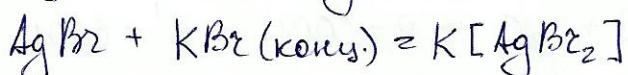
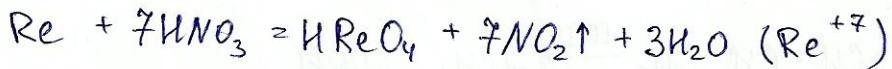
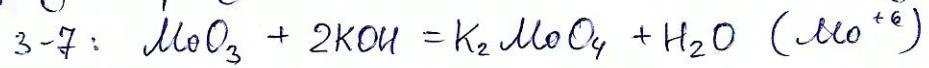


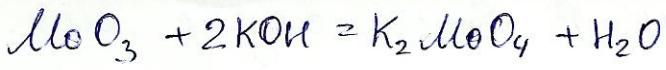
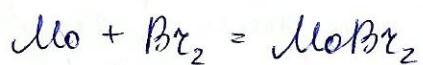
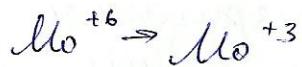
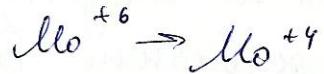
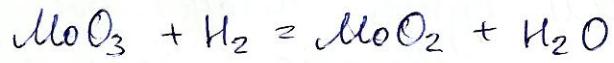
#### Блок 24.

1. Переходные металлы второго и третьего рядов. Типичные степени окисления и хим. свойства. Особенности химии молибдена в различных степенях окисления.

Для этих переходных металлов характерна низкая хим. активность. Они не реагируют с р-радиоактивными окислителями, не изменяются при хранении на воздухе. Для р-радио 4d- и 5d- металлов необходимо использовать очень сильное окислители —  $\text{HNO}_3$  (конц.), изарка, щелка, расщавленные нитраты.

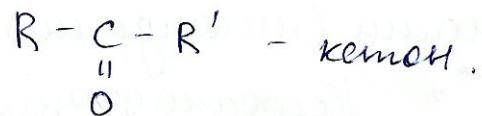
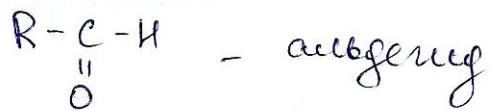
От 3 до 7 группы наиболее устойчива высокая степень окисления, равная номеру группы. От 8 до 12 группы устойчивость высоких степеней окисления падает. Наиболее разнообразные степени окисления для 6-9 групп.



 $\text{Mo}^{+6}$ 

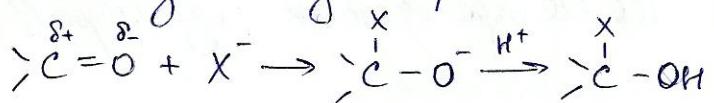
2. Карбонильные соединения. Строение карбонильной группы.  
Реакции нуклеофильного присоединения, механизмы. Сравнение хим. свойств альдегидов и кетонов.

Органические соединения, в молекулах которых имеется карбонильная группа  $\text{C=O}$ , называются карбонильными соединениями. Их подразделяют на 2 группы: альдегиды и кетоны.



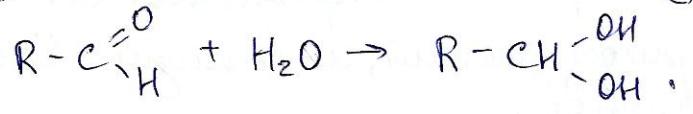
В карбонильной группе всегда  $\pi$ -связь между атомами углерода и кислорода — двойная. Атом углерода находится в  $\text{sp}^2$ -гибридном состоянии и образует при  $\sigma$ -связи (где связь  $\text{C}-\text{H}$  и одна связь  $\text{C}-\text{O}$ ), которое расположено в одной плоскости под углом  $120^\circ$  друг к другу,  $\pi$ -связь  $\text{C}-\text{O}$  образована при перекрывании гибридных  $2p$ -орбиталей атомов углерода и кислорода. Двойная связь  $\text{C}=O$  является сформированной одной  $\sigma$ - и одной  $\pi$ -связи. В сущности большей  $\%/\text{o}$  атома кислорода электронная плотность двойной связи сконцентрирована в сторону атома кислорода:  $\text{C}^{\delta+}=\text{O}^{\delta-}$ .

Механизм нуклеофильного присоединения:



На первой (медленной) стадии нуклеофильная атака нуклеофильным атомом кислорода карбонильной группы, на котором имеется частичный положительный заряд. На второй стадии (быстрой), происходит присоединение протона к образованной заряженной частице.

Альдегиды и кетоны весьма склонны. В общем случае хими. свойства альдегидов аналогичны кетонам, однако альдегиды проявляют большую активность, что связано с большей окисризацией склонности. Кроме того, для альдегидов характерны р-ные, не характерные для кетонов, например, гидратирующие в водной р-ре (у кетонов в склонности с еще большей окисризацией склонности - поглощают, а у других альдегидов - частично):

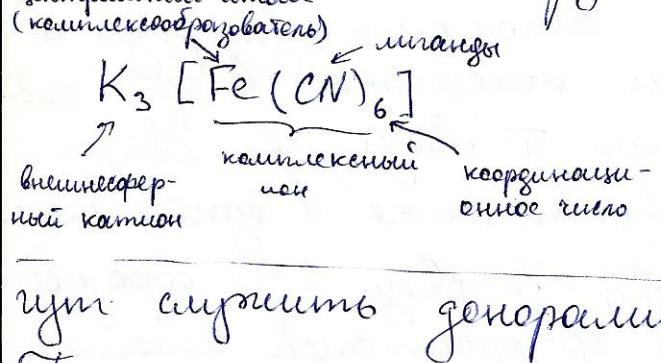


### Блок 25.

1. Комплексные соединения. Основные понятия. Геометрическое строение и изомерия комплексов.

Комплексами называют сложные соединения, содержащие центральный атом, связанный с несколькими молекулами или ионами (лигандами).

"Комплексы" = "Координативные соединения".



В роли центрального атома может выступать любой элемент, обладающий акцептором  $e^-$ -ионов.

Лиганды — это молекулы или орбитально-связанные ионы, которые могут служить донорами  $e^-$ -ионов.

Геометрия комплексов зависит, в первую очередь, от их координационного числа. Самые распространенные координационные числа — 2, 4 и 6 (линей, квадрат/тетраэдр, октаэдр).

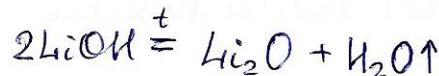
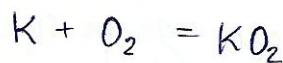
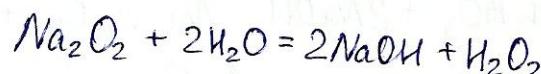
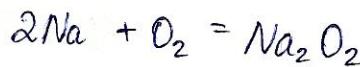
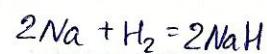
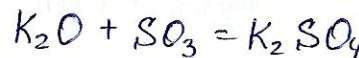
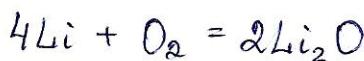
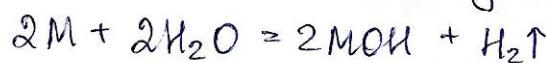
При наличии в одном комплексе разных типов лигандов возможна существование геометрических изомеров (циклические-циклические).

Комплексонная изомерия — одна и та же частица (молекула или орбитально-связанный ион) может находиться как во внутренней, так и во внешней сфере комплекса.

2. Иодородные и иодогидридные металлы. Основные физические и хим. свойства. Взаимодействие с кислородом и водой.

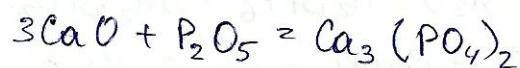
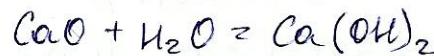
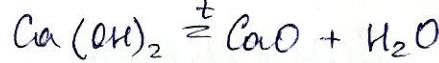
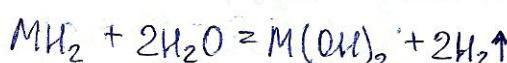
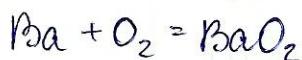
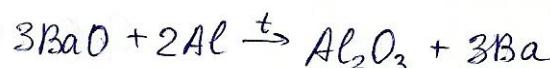
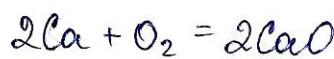
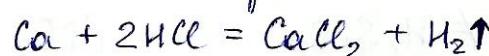
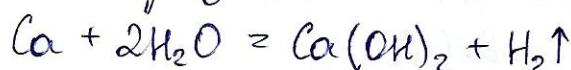
Иодородные металлы — это элементы главной подгруппы I группы: Li, Na, K, Rb, Cs, Fr (Ra).

Все иодородные металлы имеют блестящую физ. сб.-бо: это б.-бо серебристо-белого цвета (кроме золотисто-жёлтого цинка), они очень мягкие. Все металлы имеют однично-центрированную кубическую решётку. Они легкоплавки и имеют наименьшую твёрдость среди всех металлов.



Иодогидридные металлы — это элементы главной подгруппы II группы (Ca, Sr, Ba).

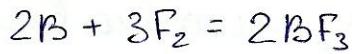
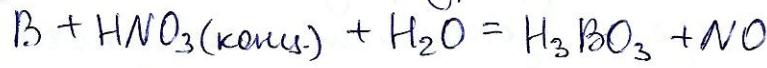
По сравнению с иодородными металлами, иодогидридные обладают большей плотностью и более высокими температурами плавления и кипения. Из/з металлов имеют различные типы кристаллической решётки.



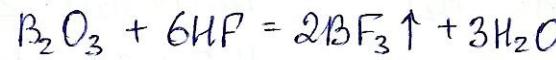
## Блок 26.

1. Кремний и бор. Особенности строения, физ. и хим. свойств. Оксиды кремния и бора, силикаты, бораты.

Бор В - простое 6-го существует в виде аморфной и кристаллической модификаций (структура образована однократным икосаэдром).

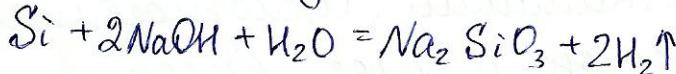
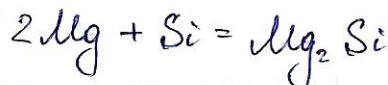
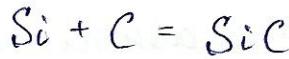
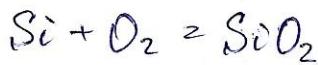


Оксид бора (IV)  $B_2O_3$ :  $B_2O_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3BO_3 + H_2O$

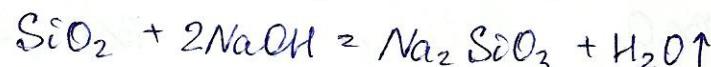
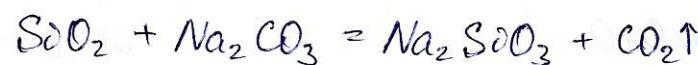
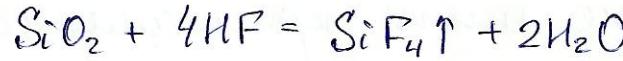


Варенье:  $4H_3BO_3 + 2NaOH = Na_2B_4O_7 + 7H_2O$  (дюра).

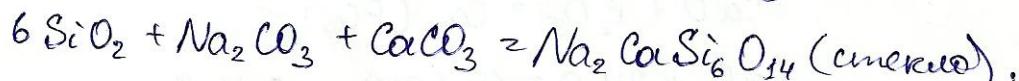
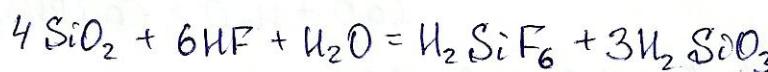
Кремний Si - простое 6-го существует в виде двух аморфных модификаций: кристаллический и аморфный кремний.



Оксид кремния  $SiO_2$ :  $SiO_2 + 2KOH = K_2SiO_3 + H_2O$

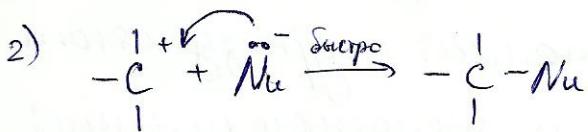
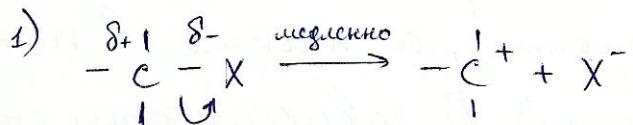


Силикаты:  $SiO_2 + NaOH \neq$

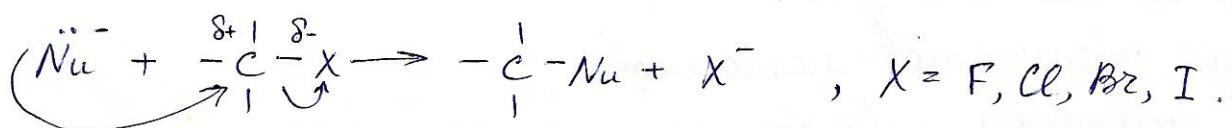


2. Реакции нуклеофильного замещения. Механизмы  $S_N1$  и  $S_N2$ . Особенности реакций нуклеофильного замещения в спиртах. Конкуренция элиминирования и замещения.

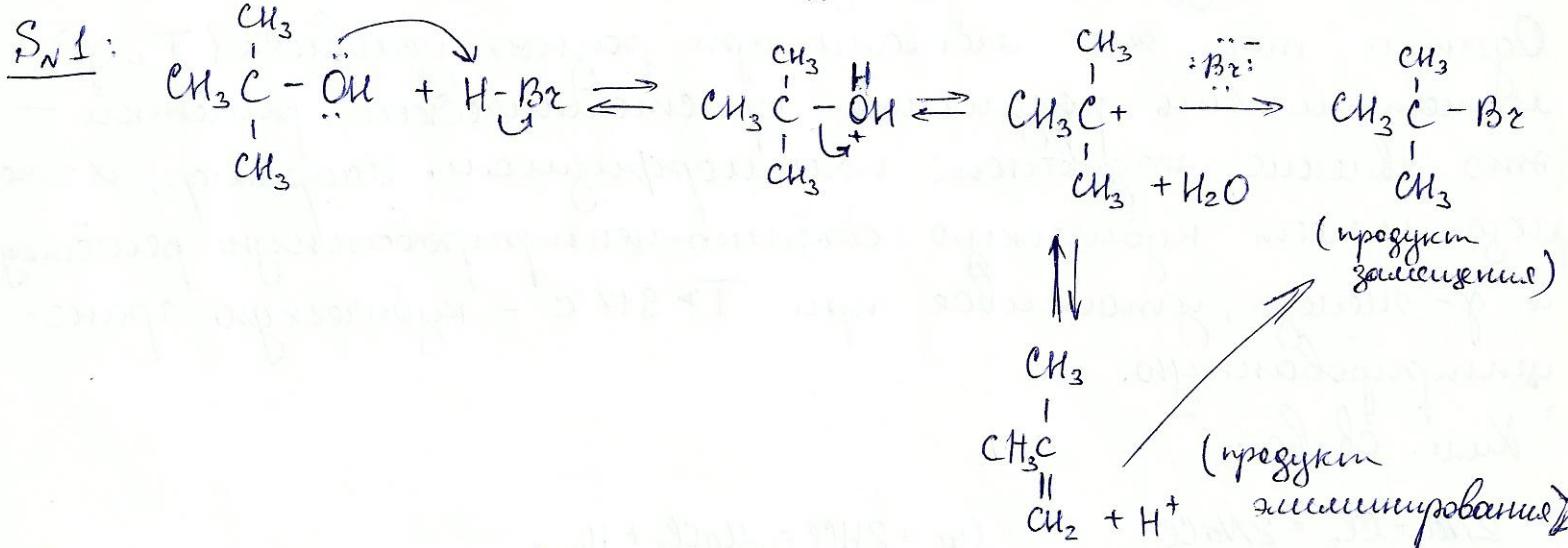
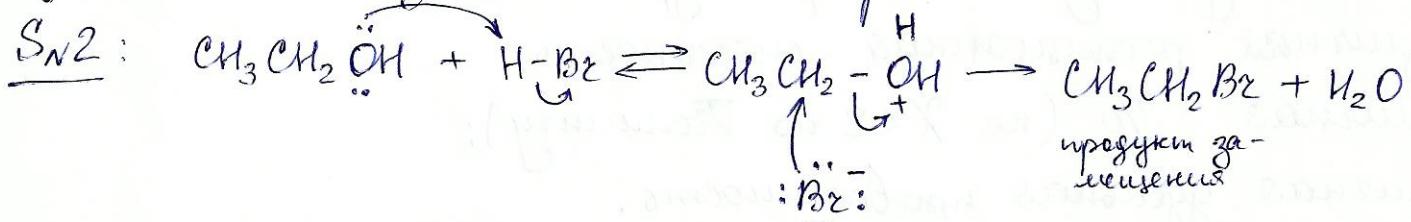
Механизм р-яни  $S_N1$  (мононуклеотичного нуклеофильного замещения):



Механизм р-яни  $S_N2$  (димонуклеотичного нуклеофильного замещения):



Нуклеофильное замещение в спиртах:



Процессы гомолиза и нуклеофильного замещения всегда протекают параллельно, т.к. все нуклеофильы одновременно являются и основаниями. Соотношение продуктов гомолиза и замещения зависит от пропорции реагентов и условий проведения реакции. Подбирая условия р-яни и реагент, можно добиться преимущественного протекания р-яни в нужном направлении.

### Тема 27.

1. Пояснение местонахождения элементов в Периодической системе. Общие физические и химические свойства металлов. Кристаллическое строение металлов.

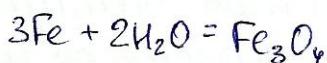
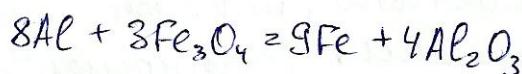
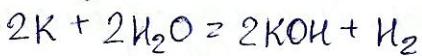
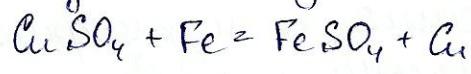
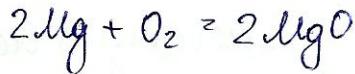
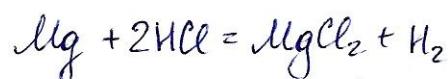
Из всех известных хим. элементов более 90 являются металами. В ПСХЭ элементы-металлы расположены в начале периодов (s- и некоторые р-элементы), а также в некоторых подгруппах (все d- и f-элементы). В зависимости от конфигурации валентных e-ров, металлы подразделяются на 4 группы: s-металлы (щелочные и щелочноземельные), р-металлы, d-металлы (переходные металлы) и f-металлы (ланthanоиды и актиноиды).

Особенности элементов-металлов:

- 1) широкий диапазон твердости и пластичности;
- 2) широкий диапазон температур плавления;
- 3) различная реакционная способность;
- 4) различная % (но  $\chi \leq 2$  по Полингу);
- 5) различная удельная проводимость.

Одни и тем же металл при разных условиях ( $T$  и  $p$ ) имеют неодинаковые кристаллические решётки — это явление называется полиморфизмом. Например,  $\alpha$ -железо имеет кубическую обёгенно-центрированную решётку, а  $\gamma$ -железо, устойчивое при  $T > 917^\circ\text{C}$  — кубическую грани-центрированную.

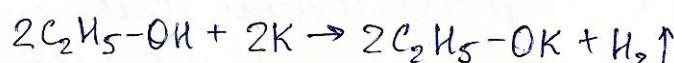
Хим. св-ва:



2. Кислотно-основные св-ва органических соединений на примере спиртов и аминов.

Спирты:

а) кислотные св-ва (вкус очень слад)



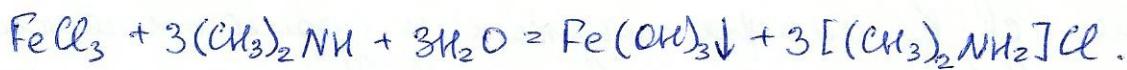
δ) основные св-ва:



обусловлены наличием неподеленной электронной пары на атоме кислорода.

Примеры:

а) основные св-ва (благодаря наличию электронной пары на атоме азота):



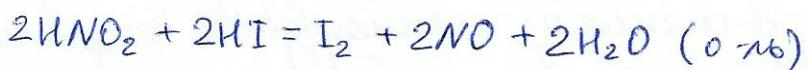
### Тема 28.

1. Кислородные кислоты азота и фосфора. Структуры и кислотность.

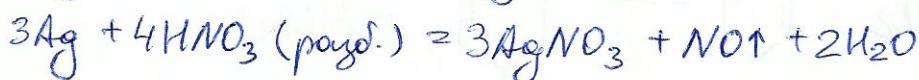
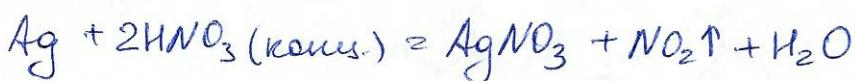
Азотистая кислота  $HNO_2$ :  $\begin{matrix} H & -O \\ & | \\ & N=O \end{matrix}$

Азотная кислота  $HNO_3$ :  $\begin{matrix} O \\ || \\ O-N-H \\ || \\ O-H \end{matrix}$

$HNO_2$  — очень активное В-во, она может проявлять св-ва как окислителя, так и восстановителя:



$HNO_3$  — очень сильный О-во.



Фосфорноватистая кислота  $H_3PO_2$ :  $\begin{matrix} H & -O \\ & | \\ & P=O \\ & | \\ H & H \end{matrix}$  одновалентная кислота сп. соли

Благодаря с.о. фосфора ( $P^{+1}$ )  $H_3PO_2$  и её соли — сильные В-ва.

Фосфористая кислота  $H_3PO_4$ :  $\begin{matrix} H & -O \\ & | \\ & P=O \\ & | \\ H & H \end{matrix}$  двухвалентная кислота сп. соли

$\text{Ag}_2\text{HPO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{H}_3\text{PO}_4 \Rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$  и её соли образуют восстановительные св-ва.

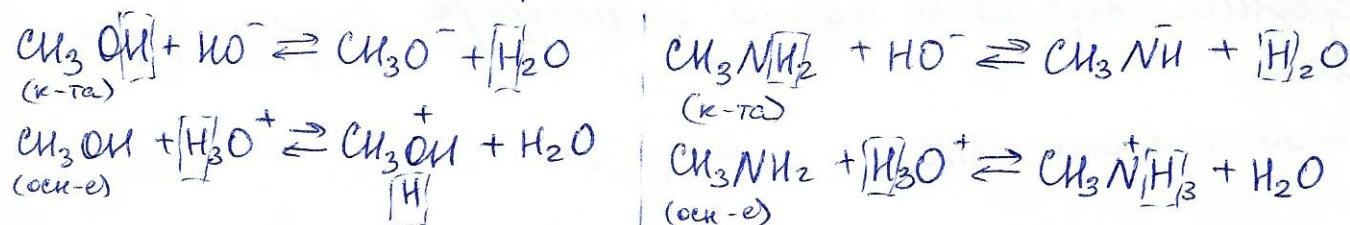
$\text{HPO}_3$  - леематофорная к-та.

$\text{HPO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_4$  (ортогофорная к-та)

при нагревании  $\text{H}_3\text{PO}_4$  до 200-250 °C превращают её обезвоживание, и образуется пирофторная к-та  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ .

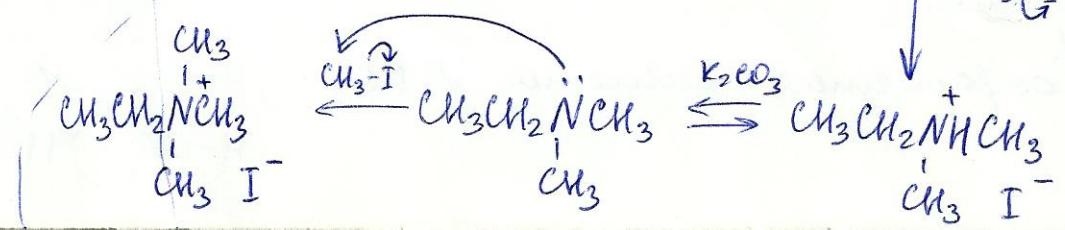
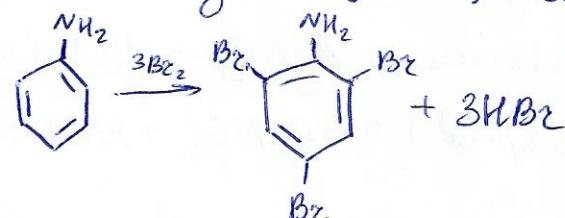
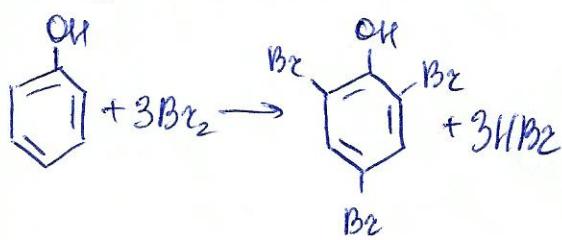
$\text{H}_3\text{PO}_4$ :  $\begin{array}{c} \text{H}-\text{O} \\ | \\ \text{H}-\text{O}-\text{P}=\text{O} \\ | \\ \text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H} \end{array}$  трёхкислотная кислота.

2. Сравнение св-в алифатических и ароматических спиртов и аминов (кинетико-основные св-ва, нуклеофильность, вспышки ОН и  $\text{NH}_2$  группы на св-ва бензольного ядра).

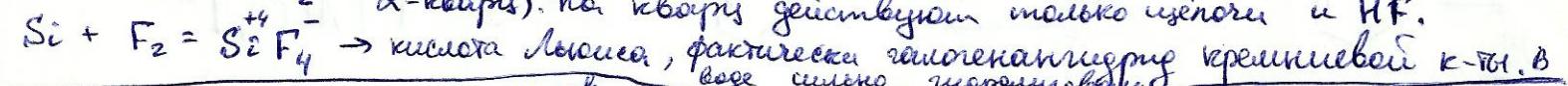
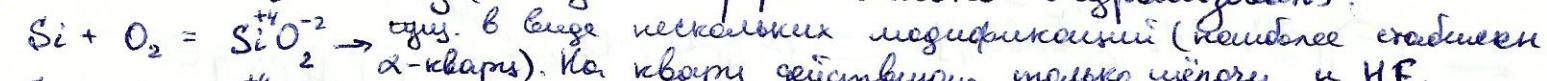
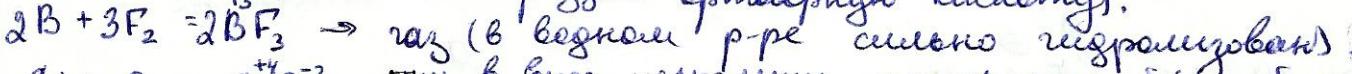
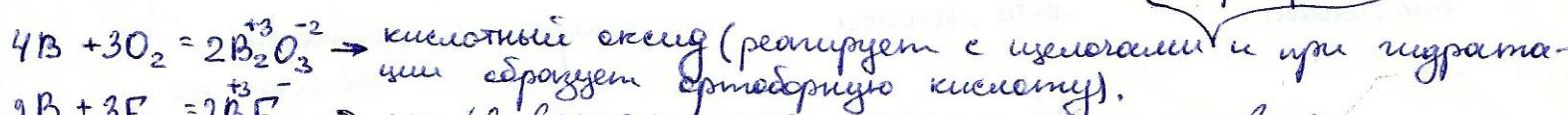
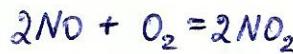
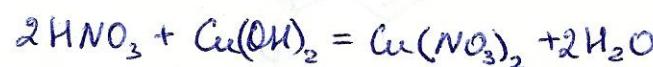
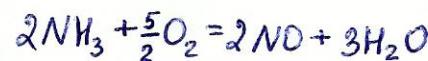
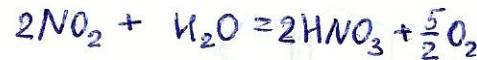
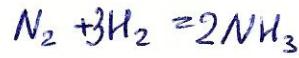
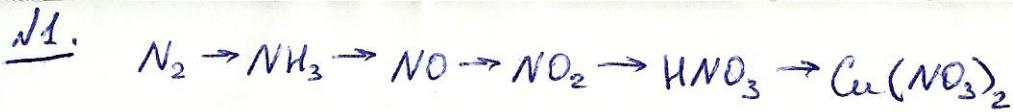


$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{S}+\text{C} \\ \swarrow \quad \searrow \\ \text{R}-\text{OH} \end{array} + \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{S}-\text{C} \\ \swarrow \quad \searrow \\ \text{R}-\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} \end{array}$

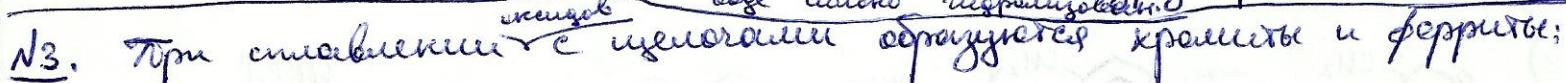
Для амина  $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ || \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$  характерны реакции как по аминогруппе, так и по ароматическому ядру. С одной стороны, бензольное ядро обладает основные свойства аминогруппы по сравнению с алифатическими аминами. С другой стороны, под влиянием аминогруппы бензольное ядро становится более активным в реакциях замещения, чем бензол. Например:



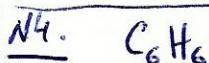
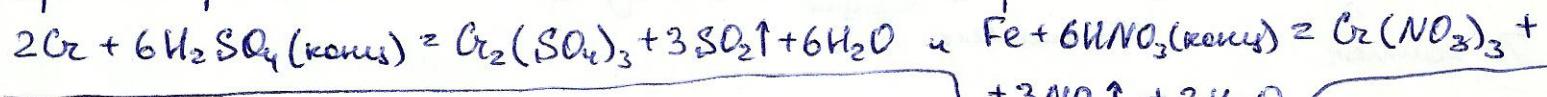
# Задачи



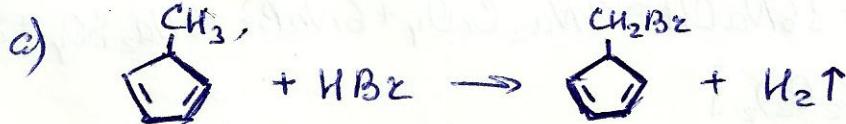
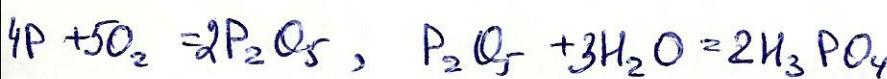
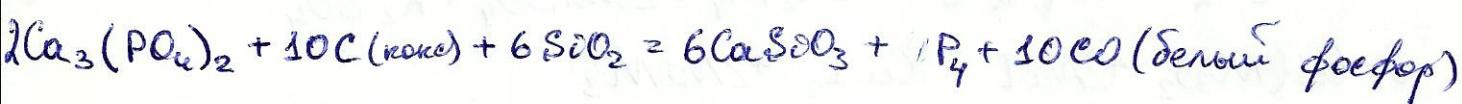
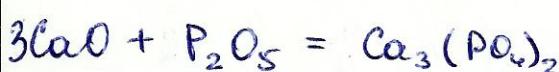
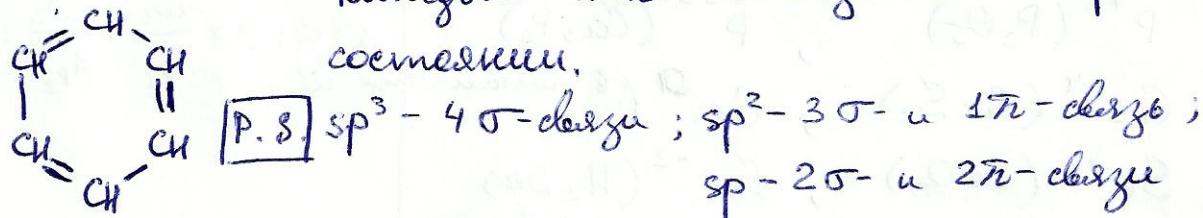
с сопр. боров



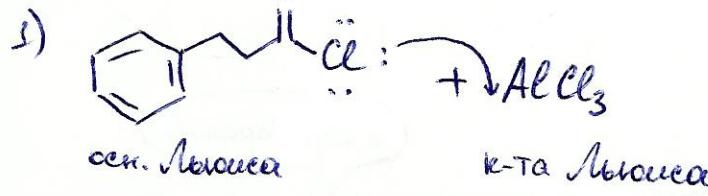
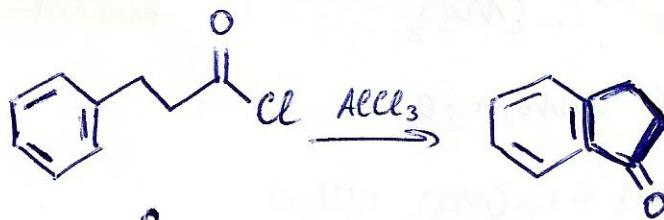
При нагревании в конс.  $H_2SO_4$  или  $HNO_3$  размываются:



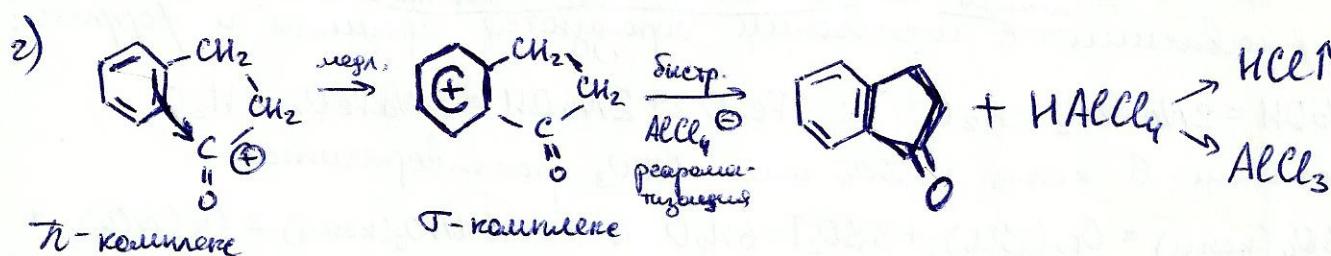
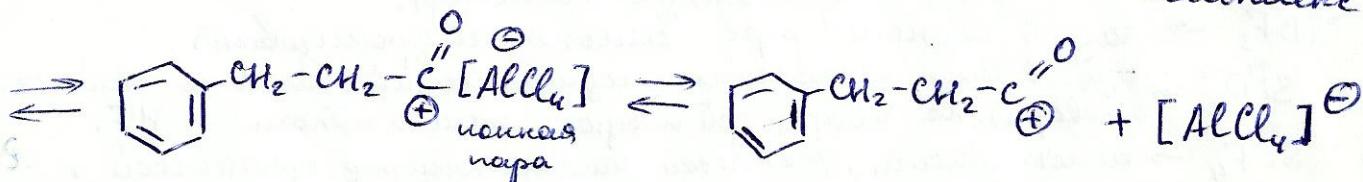
кандидский аромат находится в  $sp^2$ -гибридном состоянии.



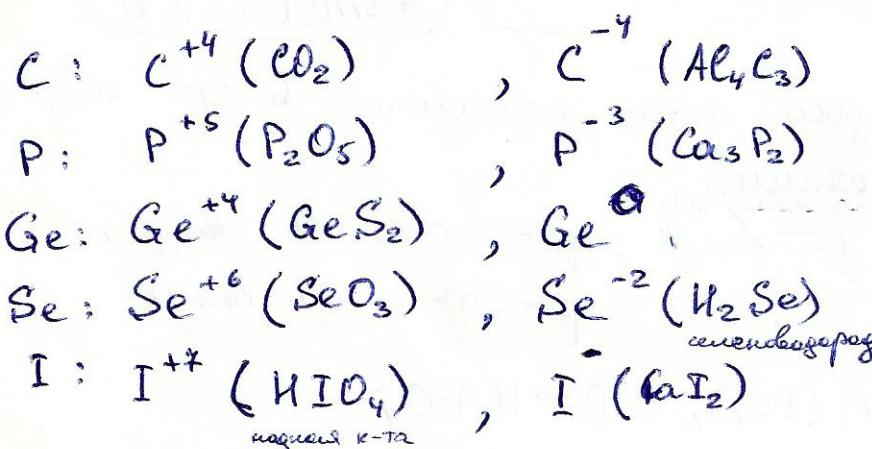
N 8.



генерно-акцепторное  
кооперативе



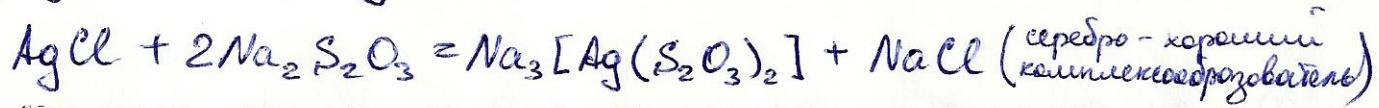
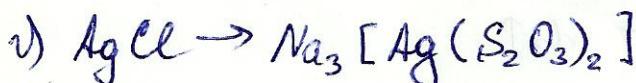
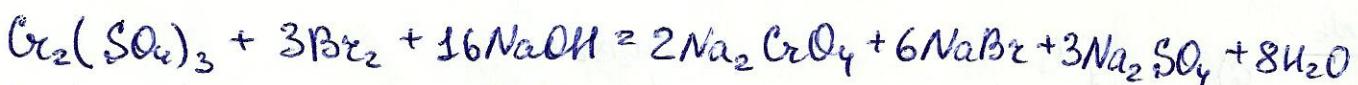
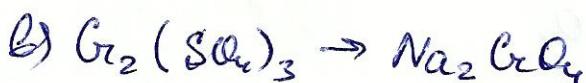
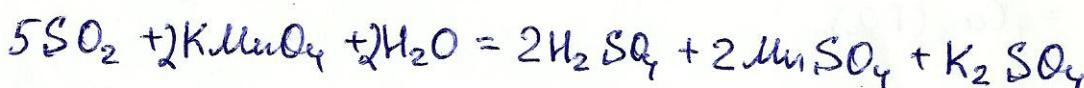
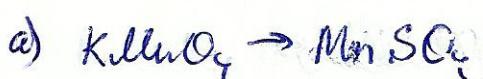
N 11.

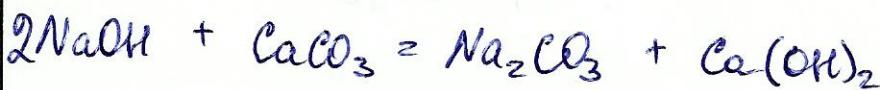
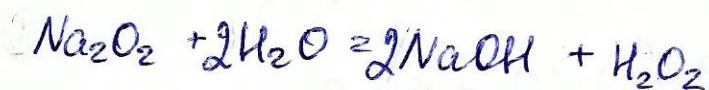
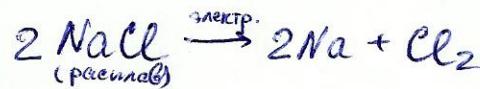


N 12.

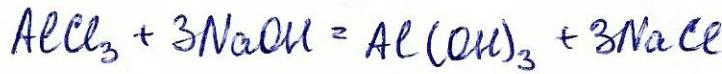
$$x:y:z = \frac{\omega_1}{M_1}, \frac{\omega_2}{M_2}, \frac{\omega_3}{M_3}$$

N 14.

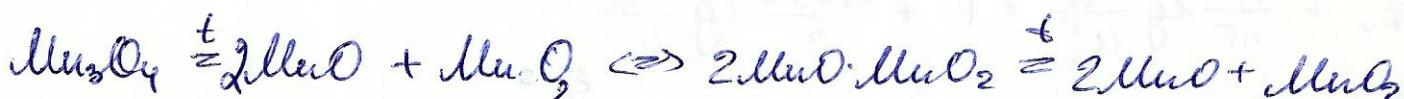




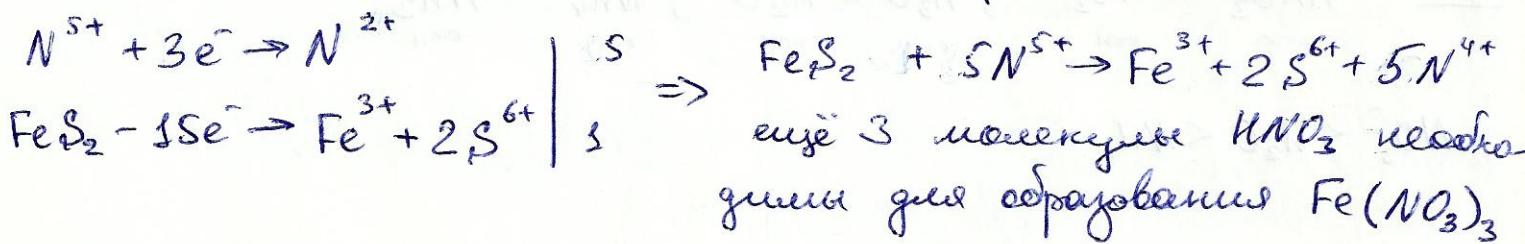
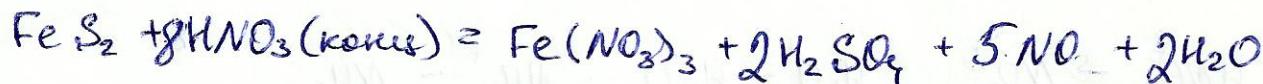
N 16.

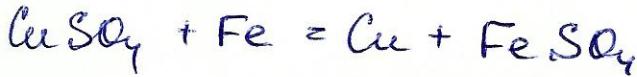
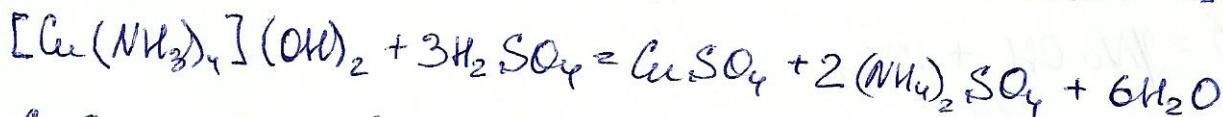
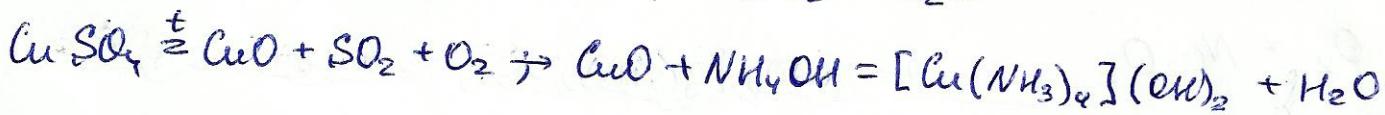
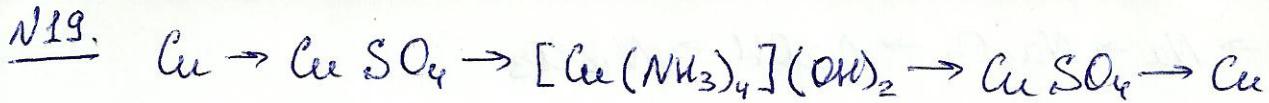


N 17.

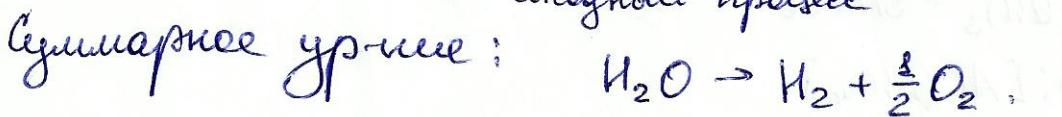
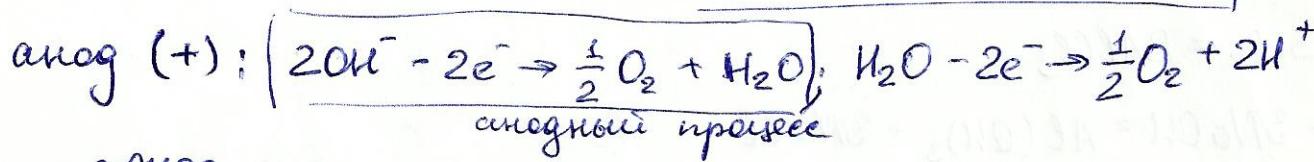
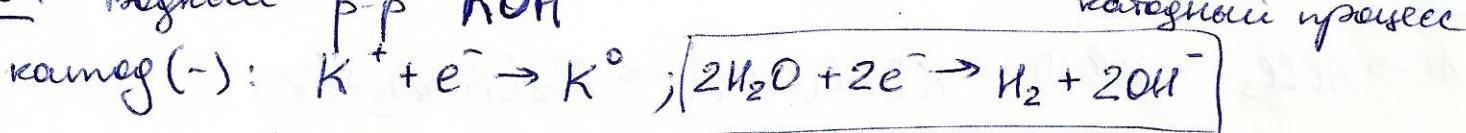


N 18.





N20. Бородатый р-р KOH



N21. Бородатый электролит:  $2H^+ + \underset{n}{\cancel{2e^-}} \rightarrow H_2$  ( $E^\circ = 0 B$ )

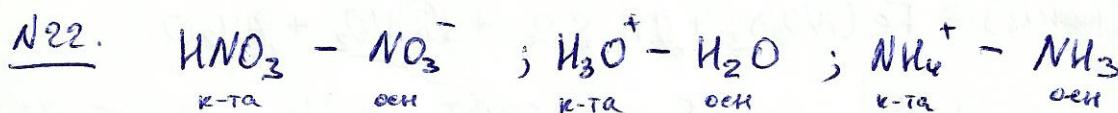


$$pH = 7 \text{ (нейтральный)} \quad p_{H_2} = 1 \text{ atm}$$

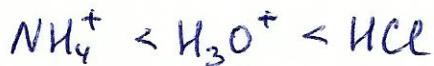
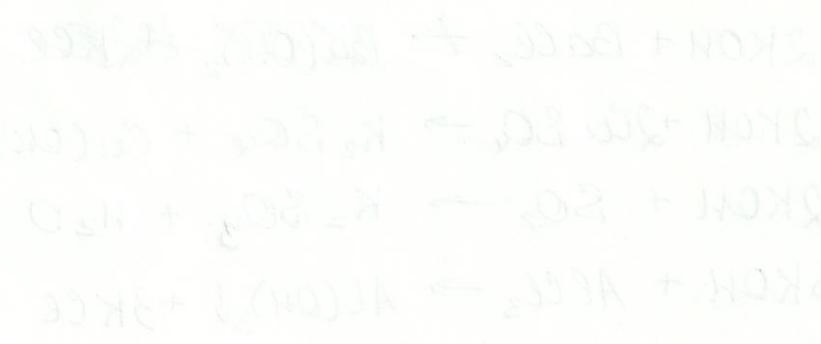
$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \lg \frac{\alpha_{Ox}^2}{\alpha_R^{2'}} = E^\circ + \frac{0,059}{2} \lg \frac{\alpha_{Ox}^2}{\alpha_R}$$

α - активность:  $\alpha_{Ox} = C$  (пар. р-р);  $\alpha_R = P$  (д. разг). Умнож.

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{2} \cdot 2 \lg \frac{C_{H^+}}{P_{H_2}} = 0 + 0,059 \lg C_{H^+} = -0,059 pH = \boxed{-0,43(B)},$$



N23.



pH - ?



$$C = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] \quad \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \Rightarrow K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C - [\text{H}+]^2}$$

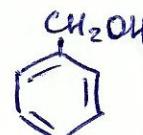
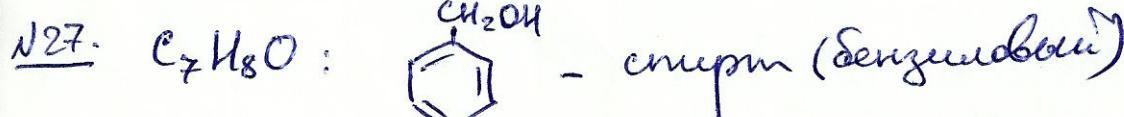
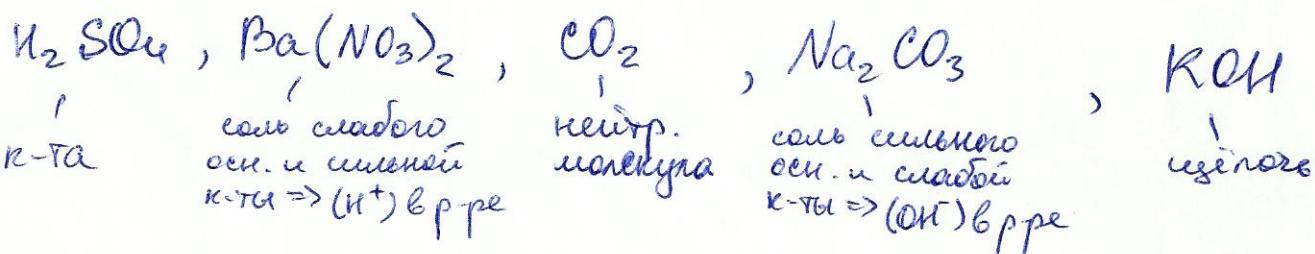
$$[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

$$\text{если } [\text{H}^+] \ll C : K_a \approx \frac{[\text{H}+]^2}{C} \Rightarrow [\text{H}+] \approx \sqrt{K_a \cdot C}$$

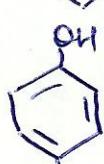
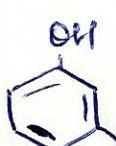
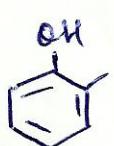
$$\lg [\text{H}^+] = \frac{1}{2}(\lg K_a + \lg C) \Rightarrow \text{pH} = -\frac{1}{2}(\lg C - \text{p}K_a) = -\frac{1}{2}(\lg C + \lg K_a)$$

$$\text{pH} = -\frac{1}{2}(\lg(1,5 \cdot 1,8 \cdot 10^{-5})) \approx [2,3] (< 7) \Rightarrow \text{кислая среда.}$$

N26.



- спирт (бензиловый)

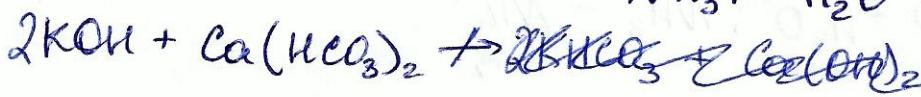
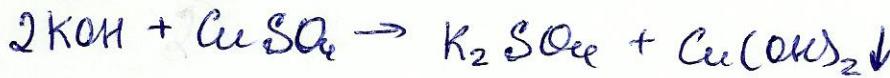
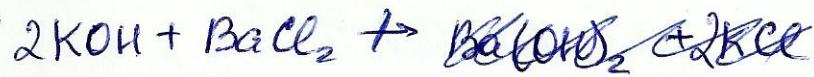


- 2-метицифенол (3- и 4-метицифенол)

имеет

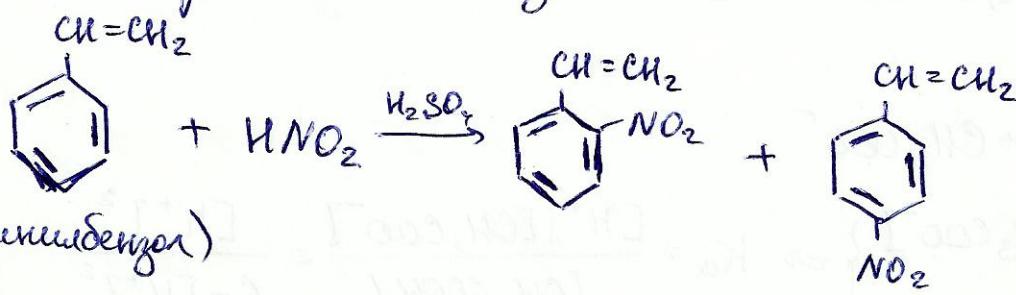
орто-, мета-изоформы.

N28.



N9.

1) Электрофильтрованное замещение:



2) Электрофильтрованное присоединение:

