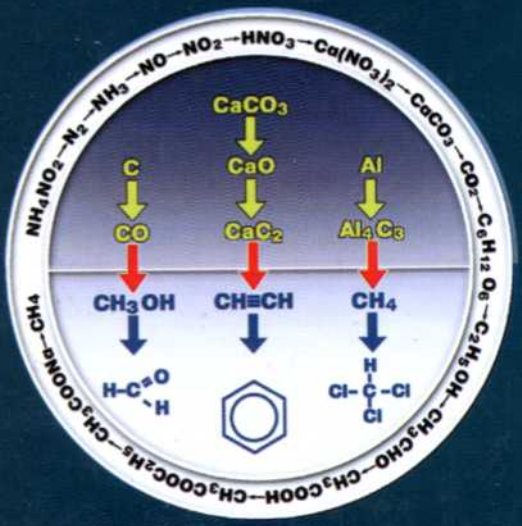
АБИТУРИЕНТ

А.С. Егоров, Г.Х. Аминова

ХИМИЯ

экспресс-репетитор для подготовки к ЕГЭ



Периодическая система химических элементов Д.И.Менделеева

ПЕРИОДЫ	РЯДЫ	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ												
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII					
I	1	1 Водород H 1,00797												2 Гелий He 4,0026
II	2	3 Литий Li 6,939	4 Бериллий Be 9,0122	5 Бор B 10,811	6 Углерод C 12,01115	7 Азот N 14,0067	8 Кислород O 15,9994	9 Фтор F 18,9984						10 Неон Ne 20,183
III	3	11 Натрий Na 22,9898	12 Магний Mg 24,312	13 Алюминий Al 26,9815	14 Кремний Si 28,086	15 Фосфор P 30,9738	16 Сера S 32,064	17 Хлор Cl 35,453						18 Аргон Ar 39,948
IV	4	19 Калий K 39,102	20 Кальций Ca 40,08	21 Скандий Sc 44,956	22 Титан Ti 47,90	23 Ванадий V 50,942	24 Хром Cr 51,996	25 Марганец Mn 54,938	26 Железо Fe 55,847	27 Кобальт Co 58,9332	28 Никель Ni 58,71			
	5	29 Медь Cu 63,546	30 Цинк Zn 65,37	31 Галлий Ga 69,72	32 Германий Ge 72,59	33 Мышьяк As 74,9216	34 Селен Se 78,96	35 Бром Br 79,904						36 Криптон Kr 83,80
V	6	37 Рубидий Rb 85,47	38 Стронций Sr 87,62	39 Иттрий Y 88,905	40 Цирконий Zr 91,22	41 Ниобий Nb 92,906	42 Молибден Mo 95,94	43 Технеций Tc 97,91	44 Рутений Ru 101,07	45 Родий Rh 102,905	46 Палладий Pd 106,4			
	7	47 Серебро Ag 107,868	48 Кадмий Cd 112,40	49 Индий In 114,82	50 Олово Sn 118,69	51 Сурьма Sb 121,75	52 Теллур Te 127,60	53 Йод I 126,9044						54 Ксенон Xe 131,30
VI	8	55 Цезий Cs 132,905	56 Барий Ba 137,34	57 Лантан La* 138,81	72 Гафний Hf 178,49	73 Тантал Ta 180,948	74 Вольфрам W 183,85	75 Рений Re 186,2	76 Осмий Os 190,2	77 Иридий Ir 192,2	78 Платина Pt 195,09			
	9	79 Золото Au 196,967	80 Ртуть Hg 200,59	81 Таллий Tl 204,37	82 Свинец Pb 207,19	83 Висмут Bi 208,980	84 Полоний Po 208,98	85 Астат At 210						86 Радон Rn [222]
VII	10	87 Франций Fr [223]	88 Радий Ra [226]	89 Актиний Ac** [227]	104 Резерфордий Rf [261]	105 Дубний Db [262]	106 Сиборгий Sg [263]	107 Борий Bh [262]	108 Хасий Hs [265]	109 Мейтнерий Mt [266]				
ВЫСШИЕ ОКСИДЫ		R_2O	RO	R_2O_3	RO_2	R_2O_5	RO_3	R_2O_7	RO_4					
ЛЕТУЧИЕ ВОДОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ					RH_4	RH_3	H_2R	HR						
ЛАНТАНОИДЫ*		58 Церий Ce 140,12	59 Празеодим Pr 140,907	60 Неодим Nd 144,24	61 Прометий Pm [145]	62 Самарий Sm 150,35	63 Европий Eu 151,96	64 Гадолиний Gd 157,25	65 Тербий Tb 158,924	66 Диспрозий Dy 162,50	67 Гольмий Ho 164,930	68 Эрбий Er 167,26	69 Тулий Tm 168,934	70 Иттербий Yb 173,04	71 Лютеций Lu 174,97
АКТИНОИДЫ**		90 Торий Th 232,038	91 Протактиний Pa [231]	92 Уран U 238,03	93 Нептуний Np [237]	94 Плутоний Pu [242]	95 Америций Am [243]	96 Кюрий Cm [247]	97 Берклий Bk [247]	98 Калифорний Cf [249]	99 Эйнштейний Es [254]	100 Фермий Fm [257]	101 Менделевий Md [258]	102 Нобелий No [259]	103 Лоуренсий Lr [260]

■ – ЭЛЕМЕНТ ОТНОСИТСЯ К НЕМЕТАЛЛАМ

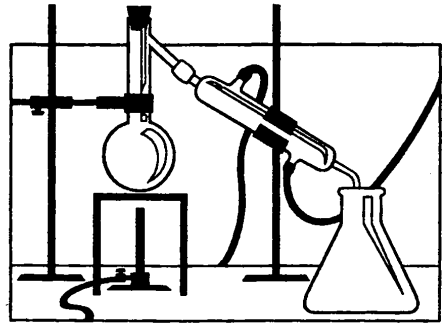
[4] – МЕТАЛЛ, КОТОРЫЙ ОБРАЗУЕТ ОКСИДЫ И ГИДРОКСИДЫ КАК ОСНОВНОГО, ТАК И КИСЛОТНОГО ХАРАКТЕРА

Абитуриент

А. С. Егоров, Г. Х. Аминова

ХИМИЯ

экспресс-репетитор для подготовки к ЕГЭ



Издание шестое

РОСТОВ-на-ДОНУ
ФЕНИКС
2011

УДК 373.167.1:54
ББК 24я729
КТК 444
Е 30

Егоров А.С.

Е 30 Химия : экспресс-репетитор для подготовки к ЕГЭ/ А.С. Егоров, Г.Х. Аминова. — Изд. 6-е. — Ростов н/Д : Феникс, 2011. — 279, [1]с. — (Абитуриент).

ISBN 978-5-222-18678-7

Уникальность данного пособия заключается в сочетании краткости и полноты изложения курса химии, в возможности максимально быстрого доступа к нужной информации.

Пособие может быть использовано при подготовке к единому государственному экзамену, к химическим олимпиадам.

Рекомендуется учащимся средних общеобразовательных школ, гимназий, лицеев и специализированных колледжей

УДК 373.167.1:54
ББК 24я729

ISBN 978-5-222-18678-7

© Егоров А. С., Аминова Г. Х., 2011
© Оформление, ООО «Феникс», 2011

От авторов

Атомно-молекулярная теория, закон сохранения массы, периодический закон Д. И. Менделеева, теории строения атома, химической связи, электролитической диссоциации, химического строения органических веществ, а также ряд других законов, теорий и принципов составляют тот теоретический фундамент химии, который позволяет находить общие методологические подходы к решению конкретных химических проблем, способствует пониманию и объяснению различных химических явлений.

Освоение фундаментальных принципов химии — важнейшая составляющая химического образования, его основа. На этой основе строится изучение строения и свойств неорганических и органических веществ. При этом выясняется, что знание основных принципов — условие необходимое, но недостаточное для понимания широчайшего спектра фактов и явлений, связанных с химических поведением веществ; оказывается, что в химии (как и в любой другой области знаний) нет правил без исключений, что есть немало такой информации, которая требует простого запоминания и т. д.

Типовая программа по химии для поступающих в вузы, специальные программы для поступающих на химические факультеты университетов и в вузы медико-биологического профиля устанавливают тот объем знаний, которым должен владеть абитуриент. Этот объем весьма значителен, поэтому пособия по химии, представляющие его достаточно полно [1—3], — это толстые книги, предназначенные для расширения и углубления знаний, но малопригодные для быстрого систематизированного повторения.

В этой книге нами предпринята попытка изложить всю необходимую для абитуриента информацию по неорганической и органической химии, во-первых, в максимально полном объеме, во-вторых, в обобщенном и систематизированном виде и, в-третьих, в краткой и удобной для экспресс-повторения форме.

Книга может быть также использована в качестве справочного пособия при решении задач по неорганической и органической химии, при подготовке к тестированию, к участию в химических олимпиадах и т. д.

Список основных сокращений

амф. — амфотерный
В — валентность
в-во — вещество
вз-ет — взаимодействует
г. — газообразный
гл. — главный
др. — другой, другие
ж. — жидкий
искл. — исключение
кат. — катализатор
кисл. окс. — кислотный оксид
конц. — концентрированный
крист. — кристаллический
к-та — кислота
м.р. — малорастворимый
н.р. — нерастворимый
об. — обычный
ОВ — органические вещества
осн. — основание, осно́вный
осн. окс. — осно́вный оксид
подгр. — подгруппа
ПСЭ — периодическая система элементов
радиоакт. — радиоактивный
разб. — разбавленный
р-р — раствор
св-ва — свойства
с. о. — степень окисления
тв. — твердый
т. кип. — температура кипения
т. пл. — температура плавления
х. р. — хорошо растворимый
щел. — щелочной
щел.-зем. — щелочноземельный
эл-з — электролиз
ЭО — электроотрицательность

Список обозначений

$\bar{e}$ — электрон
$E_{ион.}$ — энергия ионизации
E° — стандартный электродный потенциал
Hal — галоген
Me — металл
HeMe — неметалл
P — давление
T(t) — температура
$h\nu$ — свет
$K_{дисс.}$ — константа диссоциации (ионизации)
pH — водородный показатель
↑ — увеличивается (повышается)
↓ — уменьшается (понижается)

ЧАСТЬ I
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

1.1. Определение и предмет химии. Формы существования веществ

Определение химии	**Химия — это область естествознания, наука о веществах и их превращениях.**
Определение вещества	**Вещество — форма материи, состоящая из частиц, которые имеют массу покоя, например, атомов, молекул, ионов** (в отличие от частиц поля, не имеющих массы покоя). Число природных и синтезированных веществ составляет более 20 млн. Каждое из них при данных условиях обладает определенной совокупностью **физических и химических свойств.**
Физические свойства веществ	— **Агрегатное состояние:** твердое (тв.), жидкое (ж.), газообразное (г.) — **Температура кипения** (т. кип.) — **Температура плавления** (т. пл.) — **Плотность** (ρ), выраженная в г/см^3, кг/дм^3 и др. — **Растворимость** (например, в воде; выраженная в г/100 г H_2O) — **Цвет, запах, вкус** и др. Например, **вода** — жидкое при обычных условиях вещество, без цвета, запаха и вкуса; т. кип. 373 К (100° С), т. пл. 273 К (0°С); ρ = 1 кг/дм^3 или 1 г/см^3.
Химические свойства вещества. Химические реакции	Способность данного вещества при определенных условиях или при взаимодействии с другими веществами образовывать новые вещества называется его химическими свойствами. Превращения одних веществ в другие вещества называются химическими реакциями. Например, некоторые химические свойства **воды** проявляются в ходе следующих реакций: $2H_2O \xlongequal{\text{эл-з}} 2H_2 + O_2$ $2H_2O + 2Na = 2NaOH + H_2\uparrow$

	$H_2O + CaO = Ca(OH)_2$ $\underbrace{H_2O + CH_2{=}CH_2}_{\text{исходные вещества}} \xrightarrow{H^+} \underbrace{CH_3{-}CH_2{-}OH}_{\text{продукты реакции}}$
Атомы. Химические элементы	Мельчайшей химически неделимой частицей вещества является атом. Атом — электронейтральная частица, состоящая из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов. Главная характеристика атома — заряд ядра (Z). Вид атомов с одинаковым зарядом ядра называется химическим элементом. В настоящее время известно **109 химических элементов** (см. Периодическую систему на форзаце книги); из них в природе существует 88, а более 20 получены искусственным путем в процессах ядерных превращений элементов. Часто определяют атом как наименьшую частицу химического элемента, сохраняющую его химические свойства. Каждый химический элемент имеет свое название и символ (знак). Например: $_1H$ — элемент **водород** $_8O$ — элемент **кислород** $_{26}Fe$ — элемент **железо** Левый нижний индекс — это заряд ядра атома данного элемента Z, равный порядковому номеру элемента в Периодической системе.
Молекулы *Определение понятия «молекула»*	Соединяясь друг с другом, атомы одного элемента или атомы разных элементов могут образовывать более сложные частицы — **молекулы**, являющиеся структурными единицами многих веществ. Состав и структура молекул определяют химические свойства веществ, имеющих молекулярное строение. Для таких веществ молекула — это наименьшая частица, сохраняющая химические свойства данного вещества. (Молекула **не сохраняет** физические свойства вещества, поскольку многие из них зависят от характера межмолекулярного взаимодействия.) Как и атомы, молекулы являются **электронейтральными частицами.**

Молекулярные и графические формулы	Состав молекул выражается молекулярными химическими формулами. Например: H_2, O_2, O_3, P_4, S_8 — формулы молекул веществ, образованных атомами одного элемента; HCl, SO_3, C_6H_6, $C_6H_{12}O_6$ — формулы молекул веществ, образованных атомами разных элементов. Структура молекул выражается графическими формулами. Например: H–O–H графическая формула молекулы воды; N≡N графическая формула молекулы азота; O=S=O (с O внизу) графическая формула молекулы оксида серы (VI). Каждая черточка в графической формуле обозначает **общую электронную пару,** т. е. **одну химическую связь.** Число связей, образуемых атомом данного элемента, определяется валентностью элемента, которая, в свою очередь, зависит от электронного строения его атомов.
Ионы	Отдавая или присоединяя электроны, атомы превращаются в заряженные частицы — простые (элементарные) ионы. Для атомов **элементов-металлов** характерно образование **положительно заряженных ионов, т. е. катионов.** Например: $Na^0 - 1\bar{e} \longrightarrow Na^+$ атом натрия — катион натрия Для атомов **элементов-неметаллов** характерно образование отрицательно заряженных ионов, т. е. анионов. Например: $Cl^0 + 1\,\bar{e} \longrightarrow Cl^-$ атом хлора — анион хлора (хлорид-ион) Кроме простых, существуют **сложные (многоатомные) ионы,** атомы в составе которых связаны ковалентными связями. Например: NH_4^+, H_3O^+, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ — сложные катионы; OH^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, $[Ag(CN_2)]^-$ — сложные анионы.
Определение понятия «ионы»	Таким образом, ионы — одноатомные или многоатомные частицы, несущие электрический заряд. В результате электростатического притяжения между катионами и анионами образуются ионные соединения. Например: Na^+Cl^-, $K_2^+[SO_4]^{2-}$, $[NH_4]^+[NO_3]^-$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}(OH)_2^-$ (или без зарядов ионов: NaCl, K_2SO_4, NH_4NO_3, $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$). Ионные соединения — это вещества с **ионной кристаллической решеткой.**

Понятие о простых и сложных веществах	Все вещества можно разделить на простые и сложные. Простые вещества — это вещества, состоящие из атомов одного элемента. Например: простые вещества-металлы Fe (железо), медь (Cu) и др.; простые вещества-неметаллы Si (кремний), H_2 (водород), Cl_2 (хлор), N_2 (азот) и др. Обратите внимание, что названия простых веществ, как правило, совпадают с названиями химических элементов. Число существующих простых веществ (около 400) больше числа химических элементов, что объясняется явлением аллотропии. Аллотропия — явление образования нескольких простых веществ одним элементом. Простые вещества, образованные одним и тем же элементом, называются аллотропными видоизменениями (модификациями). Они могут отличаться составом молекул (например, O_2 — кислород и O_3 — озон) или структурой (например, аллотропные модификации углерода C — алмаз и графит). Сложные вещества — это вещества, состоящие из атомов разных элементов. Например: CO_2 (углекислый газ), NaCl (хлорид натрия), C_6H_6 (бензол), $C_{12}H_{22}O_{11}$ (сахароза) и др.

Формы существования и примеры простых и сложных веществ сведены в следующей таблице:

Форма существования	Примеры веществ
Простые вещества	
Свободные (химически несвязанные) атомы	Благородные газы: гелий He, аргон Ar и др.
Атомы, связанные друг с другом в атомной кристаллической решетке.	Алмаз C, графит C, кремний Si и др.
Газообразные и жидкие вещества, состоящие из молекул.	Водород H_2, кислород O_2, хлор Cl_2, бром Br_2 и др.
Твердые вещества с молекулярной кристаллической решеткой.	Иод I_2, ромбическая сера S_8, белый фосфор P_4 и др.
Ионы и атомы, образующие металлическую кристаллическую решетку.	Свободные металлы: медь Cu, железо Fe, алюминий Al и др.
Сложные вещества	
Газы и жидкости, состоящие из молекул.	Углекислый газ CO_2, аммиак NH_3, хлороводород HCl, вода H_2O, этанол C_2H_5OH и др.
Твердые вещества с молекулярной кристаллической решеткой.	Лед H_2O, мочевина $(NH_2)_2CO$, фруктоза $C_6H_{12}O_6$ и др.
Твердые вещества с ионной кристаллической решеткой (ионные соединения).	Хлорид натрия NaCl, гидроксид бария $Ba(OH)_2$, фенолят калия C_6H_5OK и др.

1.2. Важнейшие классы неорганических веществ

1.2.1. Оксиды

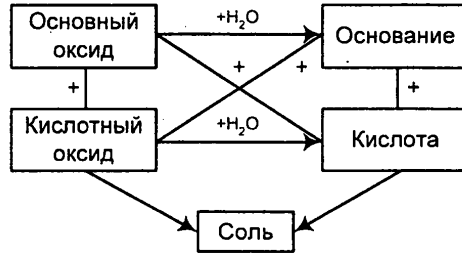
Определение	Оксиды — соединения двух элементов, один из которых кислород в степени окисления –2.		
Классификация, номенклатура	Оксиды → Несолеобразующие (безразличные, индифферентные) CO, SiO, N_2O, NO		
	Солеобразующие		
	Основные	Амфотерные	Кислотные
	Оксиды, гидраты которых являются основаниями. Оксиды металлов со степенями окисления +1 и +2 (реже +3). *Примеры:* Na_2O — оксид натрия, CaO — оксид кальция, CuO — оксид меди (II), CoO — оксид кобальта (II), Bi_2O_3 — оксид висмута (III), Mn_2O_3 — оксид марганца (III)	Оксиды, гидраты которых являются амфотерными гидроксидами. Оксиды металлов со степенями окисления +3 и +4 (реже +2). *Примеры:* Al_2O_3 — оксид алюминия, Cr_2O_3 — оксид хрома (III) SnO_2 — оксид олова (IV) MnO_2 — оксид марганца (IV) ZnO — оксид цинка, BeO — оксид бериллия	Оксиды, гидраты которых являются кислородсодержащими кислотами. Оксиды неметаллов. *Примеры:* P_2O_3 — оксид фосфора (III), CO_2 — оксид углерода (IV), N_2O_5 — оксид азота (V), SO_3 — оксид серы (VI), Cl_2O_7 — оксид хлора (VII). Оксиды металлов со степенями окисления +5, +6 и +7 *Примеры:* Sb_2O_5 — оксид сурьмы (V), CrO_3 — оксид хрома (VI), MnO_3 — оксид марганца (VI), Mn_2O_7 — оксид марганца (VII)
Изменение характера оксидов при увеличении с. о. металла	$\overset{+2}{Cr}O$ (осн.)	$\overset{+3}{Cr_2}O_3$ (амф.)	$\overset{+6}{Cr}O_3$ (кисл.)
	$\left.\begin{matrix}\overset{+2}{Mn}O,\\ \overset{+3}{Mn_2}O_3\end{matrix}\right\}$ (осн.)	$\overset{+4}{Mn}O_2$ (амф.)	$\left.\begin{matrix}\overset{+6}{Mn}O_3,\\ \overset{+7}{Mn_2}O_7\end{matrix}\right\}$ (кисл.)

Физические свойства	Агрегатное состояние	твердые	жидкие	газообразные
		CaO, CuO, Li_2O и др. осн. оксиды; ZnO, Al_2O_3, Cr_2O_3 и др. амф. оксиды; SiO_2, P_2O_5, CrO_3 и др. кисл. оксиды	SO_3, Cl_2O_7, Mn_2O_7 и др.	CO_2, SO_2, N_2O, NO, NO_2 и др.
	Растворимость в воде	растворимые	нерастворимые	
		а) основные оксиды щелочных и щелочноземельных металлов; б) практически все кислотные оксиды (исключение: SiO_2)	а) все остальные основные оксиды; б) все амфотерные оксиды в) SiO_2	

Химические свойства

I. Кислотно-основные свойства

Общими свойствами основных, кислотных и амфотерных оксидов являются кислотно-основные взаимодействия, которые иллюстрируются следующей схемой:



Примеры:

$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$ (только для оксидов щелочных и щелочноземельных металлов)

основный оксид — основание

$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$ (кроме SiO_2)

Кислотный оксид — кислота

	$CaO + SO_3 = CaSO_4$ основный оксид; кислотный оксид; соль $CaO + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2O$ основный оксид; кислота; соль $SO_3 + Ca(OH)_2 = CaSO_4 + H_2O$ кислотный оксид; основание; соль Амфотерные оксиды, обладая свойствами и основных и кислотных оксидов, взаимодействуют с сильными кислотами и щелочами: $ZnO + 2HCl = ZnCl_2 + H_2O$ (как основный оксид) (р-р) $ZnO + 2H^+ = Zn^{2+} + H_2O$ ZnO (тв.) + $2NaOH$ (тв.) $\overset{T}{=} Na_2ZnO_2 + H_2O$ (как кислотный оксид) цинкат натрия или в растворе щелочи: $ZnO + 2NaOH + H_2O = Na_2[Zn(OH)_4]$ тетрагидроксоцинкат натрия $ZnO + 2OH^- + H_2O = [Zn(OH)_4]^{2-}$
II. Окислительно-восстановительные свойства	Если элемент имеет переменную степень окисления (с. о.), то его оксиды с низкими с. о. могут проявлять восстановительные свойства, а оксиды с высокими с. о. — окислительные. Примеры реакций, в которых оксиды выступают в роли восстановителей: $2\overset{+2}{C}O + O_2 \overset{T}{=} 2\overset{+4}{C}O_2$ $2\overset{+4}{S}O_2 + O_2 \underset{T,\ кат.}{\rightleftarrows} 2\overset{+6}{S}O_3$ $2\overset{+2}{N}O + O_2 = 2\overset{+4}{N}O_2$ } Окисление оксидов с низкими с. о. до оксидов с высокими с. о. элементов. $\overset{+2}{C}O + FeO \overset{T}{=} Fe + \overset{+4}{C}O_2$ $\overset{+2}{C}O + H_2O \overset{T}{=} H_2 + \overset{+4}{C}O_2$ } Оксид углерода (II) восстанавливает металлы из их оксидов и водород из воды. Примеры реакций, в которых оксиды выступают в роли окислителей: $\overset{+4}{C}O_2 + C \overset{T}{=} 2\overset{+2}{C}O$ $3\overset{+6}{S}O_3 + H_2S = 4\overset{+4}{S}O_2 + H_2O$ $\overset{+4}{C}O_2 + 2Mg \overset{T}{=} \overset{0}{C} + 2MgO$ $\overset{+3}{Cr_2}O_3 + 2Al \overset{T}{=} 2\overset{0}{Cr} + Al_2O_3$ $\overset{+2}{C}uO + H_2 \overset{T}{=} \overset{0}{C}u + H_2O$ } Восстановление оксидов с высокими с. о. элементов до оксидов с низкими с. о. или до простых веществ.

	$\overset{+2}{Cu}O + CH_3CH_2OH \xrightarrow{T}$ $\longrightarrow CH_3C\overset{O}{\diagup\!\!\!=}_{H} + \overset{0}{Cu} + H_2O$ $\overset{+1}{Ag_2}O + CH_3C\overset{O}{\diagup\!\!\!=}_{H} \xrightarrow[NH_4OH]{T}$ $\longrightarrow CH_3COOH + 2\overset{0}{Ag}\downarrow$ } Использование оксидов малоактивных металлов для окисления органических веществ. Некоторые оксиды, в которых элемент имеет промежуточную с. о., способны к диспропорционированию; например: $2\overset{+4}{N}O_2 + 2NaOH = Na\overset{+3}{N}O_2 + Na\overset{+5}{N}O_3 + H_2O$
Способы получения	1). Взаимодействие простых веществ — металлов и неметаллов — с кислородом: $4Li + O_2 = \mathbf{2Li_2O}$; $S + O_2 \overset{T}{=} \mathbf{SO_2}$ $2Cu + O_2 \overset{T}{=} \mathbf{2CuO}$; $4P + 5O_2 = \mathbf{2P_2O_5}$ 2). Дегидратация нерастворимых оснований, амфотерных гидроксидов и некоторых кислот: $Cu(OH)_2 \overset{T}{=} \mathbf{CuO} + H_2O$ $2Al(OH)_3 \overset{T}{=} \mathbf{Al_2O_3} + 3H_2O$ $H_2SO_3 \overset{T}{=} \mathbf{SO_2}\uparrow + H_2O$ $H_2SiO_3 \overset{T}{=} \mathbf{SiO_2} + H_2O$ 3). Разложение некоторых солей: $2Cu(NO_3)_2 \overset{T}{=} \mathbf{2CuO} + \mathbf{4NO_2}\uparrow + O_2\uparrow$ $CaCO_3 \overset{T}{=} \mathbf{CaO} + \mathbf{CO_2}\uparrow$ $(CuOH)_2CO_3 \overset{T}{=} \mathbf{2CuO} + \mathbf{CO_2}\uparrow + H_2O$ 4). Окисление сложных веществ кислородом: $CH_4 + 2O_2 \overset{T}{=} \mathbf{CO_2} + 2H_2O$ $4FeS_2 + 11O_2 \overset{T}{=} \mathbf{2Fe_2O_3} + \mathbf{8SO_2}$ $4NH_3 + 5O_2 \overset{T,\ кат.}{=\!=} \mathbf{4NO} + 6H_2O$ 5). Восстановление кислот-окислителей металлами и неметаллами: $Cu + 2H_2SO_{4\ (конц.)} = CuSO_4 + \mathbf{SO_2}\uparrow + 2H_2O$ $10HNO_{3\ (конц.)} + 4Ca = 4Ca(NO_3)_2 + \mathbf{N_2O}\uparrow + 5H_2O$ $2HNO_{3\ (разб.)} + S = H_2SO_4 + \mathbf{2NO}\uparrow$

	6). Взаимопревращения оксидов в ходе окислительно-восстановительных реакций *(см. окислительно-восстановительные свойства оксидов).*

1.2.2. Основания

Определение	Основания — это электролиты, которые при диссоциации в водных растворах образуют только один вид анионов — гидроксид-ионы OH^-: $MeOH \rightleftarrows Me^+ + OH^-$ (Me^+ — катион металла)
Классификация, номенклатура	I. По кислотности: — **однокислотные** ($NaOH$, KOH, NH_4OH и др.); — **двухкислотные** ($Ca(OH)_2$, $Cu(OH)_2$, $Fe(OH)_2$ и др.); — **трехкислотные** ($Ni(OH)_3$, $Co(OH)_3$, $Mn(OH)_3$ и др.). II. По растворимости в воде и степени ионизации: — **растворимые в воде сильные основания** (щелочи) — гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов $LiOH$ — гидроксид лития $NaOH$ — гидроксид натрия (едкий натр) KOH — гидроксид калия (едкое кали) $RbOH$ — гидроксид рубидия $CsOH$ — гидроксид цезия $Ca(OH)_2$ — гидроксид кальция $Sr(OH)_2$ — гидроксид стронция $Ba(OH)_2$ — гидроксид бария; — **нерастворимые в воде слабые основания,** например: $Cu(OH)_2$ — гидроксид меди (II) $Fe(OH)_2$ — гидроксид железа (II) $Ni(OH)_3$ — гидроксид никеля (III).

Физические свойства	Все основания (гидроксиды металлов) — твердые вещества. Растворимость в воде — см. выше. Гидроксиды s-металлов бесцветны, гидроксиды многих d-металлов окрашены.
Химические свойства ***I. Реакции нейтрализации*** Общим свойством оснований является их способность взаимодействовать с кислотами с образованием солей	Если в реакциях нейтрализации участвуют многокислотные основания или многоосновные кислоты, то в зависимости от молярного соотношения основания и кислоты могут образовываться либо нормальные, либо кислые, либо основные соли. Например: $NaOH + HCl = NaCl + H_2O$ $OH^- + H^+ = H_2O$ $Cu(OH)_2 + 2HNO_3 \rightleftarrows Cu(NO_3)_2 + 2H_2O$ $Cu(OH)_2 + 2H^+ \rightleftarrows Cu^{2+} + 2H_2O$ $2KOH + H_3PO_4 \rightleftarrows K_2HPO_4 + 2H_2O$ $2OH^- + H_3PO_4 \rightleftarrows HPO_4^{2-} + 2H_2O$ $Ni(OH)_3 + H_2SO_4 \rightleftarrows NiOHSO_4 + 2H_2O$ $Ni(OH)_3 + 2H^+ \rightleftarrows NiOH^{2+} + 2H_2O$
II. Свойства нерастворимых оснований (в отличие от растворимых оснований, т.е. щелочей)	1. Нерастворимые основания подвергаются **термической дегидратации**; например: $Cu(OH)_2 \overset{T}{=} CuO + H_2O$ $2Co(OH)_3 \overset{T}{=} Co_2O_3 + 3H_2O$ Гидроксиды некоторых металлов разлагаются при обычной температуре, т. е. являются неустойчивыми, например: $2AgOH = Ag_2O + H_2O$ $2CuOH = Cu_2O + H_2O$ 2. Гидроксиды, в которых d-металлы имеют низкие с. о., способны **окисляться** кислородом воздуха; например: $4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3$ $2Mn(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 2Mn(OH)_4$ 3. Гидроксиды d-металлов вступают в **реакции комплексообразования**; например: $Cu(OH)_2 + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4](OH)_2$ $Cu(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Cu(OH)_4]$ (конц.) (Последняя реакция свидетельствует о проявлении гидроксидом меди (II) признаков амфотерности).

III. Свойства растворимых оснований (в отличие от нерастворимых оснований)	1. Растворы щелочей взаимодействуют с кислотными и амфотерными оксидами, а также с амфотерными гидроксидами: $2NaOH + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2O$ $2KOH + Al_2O_3 + 3H_2O = 2K[Al(OH)_4]$ $2KOH + Zn(OH)_2 = K_2[Zn(OH)_4]$ 2. Растворы щелочей вступают в обменные реакции с растворами солей, если в результате образуется слабое основание или нерастворимая соль $2NaOH + FeCl_2 = Fe(OH)_2\downarrow + 2NaCl$ $2OH^- + Fe^{2+} = Fe(OH)_2$ $Ba(OH)_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2NaOH$ $Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4$ $NaOH + NH_4Cl = NaCl + \underbrace{NH_3\uparrow + H_2O}_{NH_4OH}$ $OH^- + NH_4^+ = NH_3\uparrow + H_2O$ 3. Растворы щелочей взаимодействуют с металлами, образующими амфотерные оксиды и гидроксиды (Zn, Al и др.); например: $\overset{0}{Zn} + 2NaOH + 2\overset{+1}{H_2}O = Na_2[\overset{+2}{Zn}(OH)_4] + \overset{0}{H_2}\uparrow$ $2\overset{0}{Al} + 2KOH + 6\overset{+1}{H_2}O = 2K[\overset{+3}{Al}(OH)_4] + 3\overset{0}{H_2}\uparrow$ 4. В растворах щелочей некоторые неметаллы диспропорционируют; например: $\overset{0}{Cl_2} + 2NaOH = Na\overset{-1}{Cl} + Na\overset{+1}{Cl}O + H_2O$ $3\overset{0}{S} + 6NaOH \overset{T}{=} 2Na_2\overset{-2}{S} + Na_2\overset{+4}{S}O_3 + 3H_2O$ $4\overset{0}{P} + 3KOH + 3H_2O = \overset{-3}{P}H_3\uparrow + 3KH_2\overset{+1}{P}O_2$ 5. Растворимые основания широко используются в реакциях щелочного гидролиза различных органических соединений (галогенпроизводных углеводородов, сложных эфиров, жиров и др.); например: $C_2H_5Cl + NaOH \xrightarrow{T} C_2H_5OH + NaCl$ хлорэтан — этанол $CH_3C(=O)O-C_2H_5 + KOH \xrightarrow{T}$ этилацетат $\longrightarrow CH_3COOK + C_2H_5OH$ Ацетат калия — этанол

	6. Спиртовые растворы щелочей участвуют в реакциях дегидрогалогенирования органических соединений; например: $CH_3CH_2CH_2Cl + KOH \xrightarrow{T}$ 1-хлорпропан (спирт.) $\longrightarrow CH_3CH{=}CH_2 + KCl + H_2O$ пропен $CH_3{-}\underset{Br}{CH}{-}\underset{Br}{CH_2} + 2KOH \xrightarrow{T} CH_3{-}C{\equiv}CH + 2KBr + 2H_2O$ (спирт) пропин 1, 2-дибромпропан
Способы получения:	Способы получения щелочей и нерастворимых оснований различны.
а) щелочей	1. Растворение соответствующих оксидов в воде: $Na_2O + H_2O = 2NaOH$; $BaO + H_2O = Ba(OH)_2$ 2. Растворение соответствующих щелочных или щелочноземельных металлов в воде: $2K + 2H_2O = 2KOH + H_2\uparrow$; $Ca + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2\uparrow$ 3. Электролиз водных растворов солей щелочных и щелочноземельных металлов: $CaCl_2 + 2H_2O \xrightarrow{эл.\ ток} Ca(OH)_2 + H_2\uparrow + Cl_2\uparrow$ 4. Взаимодействие гидроксидов кальция и бария с растворами солей щелочных металлов (соответственно, карбонатами и сульфатами): $Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \overset{T}{=} 2NaOH + CaCO_3\downarrow$ $K_2SO_4 + Ba(OH)_2 = 2KOH + BaSO_4\downarrow$
б) нерастворимых оснований	Осаждение из растворов соответствующих солей щелочами: $CuSO_4 + 2NaOH = Cu(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$ $FeCl_3 + 3KOH = Fe(OH)_3\downarrow + 3KCl$ Для некоторых нерастворимых оснований существуют специфические способы получения (окислительно-восстановительные реакции, необратимый гидролиз солей).

1.2.3. Кислоты

<table>
<tr><td>Определение</td><td colspan="3">Кислоты — это электролиты, которые при диссоциации в водных растворах образуют только один вид катионов — ионы водорода H^+:
$HAc \rightleftarrows H^+ + Ac^-$ (Ac — кислотный остаток)</td></tr>
<tr><td rowspan="4">Классификация, номенклатура</td><td colspan="3">I. По основности:
— одноосновные (HCl, HCN, HNO_3, $HClO_4$ и др.);
— многоосновные:
двухосновные (H_2S, H_2SO_4, H_2CrO_4 и др.);
трехосновные (H_3PO_4, H_3AsO_4 и др.);
четырехосновные ($H_4P_2O_7$ и др.).
II. По содержанию атомов кислорода в молекулах кислот:</td></tr>
<tr><td colspan="2">— бескислородные</td><td>— кислородсодержащие</td></tr>
<tr><td colspan="2">HF — фтороводородная (плавиковая)
HCl — хлороводородная (соляная)
HBr — бромоводородная
HI — иодоводородная
H_2S — сероводородная
HCN — циановодородная (синильная)
$HNCS$ — тиоциановая (роданистоводородная)</td><td>H_3BO_3 — ортоборная
H_2CO_3 — угольная
H_2SiO_3 — кремниевая
HNO_3 — азотная
HNO_2 — азотистая
H_3PO_4 — ортофосфорная
H_2HPO_3 — фосфористая (двухосновная к-та)
H_2SO_4 — серная
H_2SO_3 — сернистая
$HClO_4$ — хлорная
$HClO_3$ — хлорноватая
$HClO_2$ — хлористая
$HClO$ — хлорноватистая
H_2CrO_4 — хромовая
$H_2Cr_2O_7$ — дихромовая
$HMnO_4$ — марганцовая</td></tr>
<tr><td colspan="3">III. По степени диссоциации в водных растворах:
— сильные кислоты (HCl, HBr, HI, HNO_3, H_2SO_4, $HClO_4$, $HClO_3$, H_2CrO_4, $H_2Cr_2O_7$, $HMnO_4$);
— слабые кислоты (HF, H_2S, HCN, H_3BO_3, H_2CO_3, H_2SiO_3, HNO_2, H_3PO_4, H_2HPO_3, H_2SO_3, $HClO_2$, $HClO$).</td></tr>
<tr><td rowspan="3">Физические свойства</td><td colspan="3">Агрегатное состояние</td></tr>
<tr><td>Растворы газов в воде</td><td>Жидкие</td><td>Твердые</td></tr>
<tr><td>HF, HCl, HBr, HI, H_2S, HCN, H_2CO_3, H_2SO_3</td><td>HNO_3, H_2SO_4, $HClO_4$, $HClO_3$</td><td>H_3BO_3, H_2SiO_3, H_3PO_4, H_3PO_3</td></tr>
<tr><td colspan="3">Все жидкие и твердые кислоты (кроме H_2SiO_3) растворимы в воде.</td></tr>
</table>

Химические свойства ***I. Общие свойства***	Общие свойства кислот обусловлены наличием в их водных растворах избытка ионов водорода H^+. К этим свойствам относятся: 1. Взаимодействие с основаниями (реакции нейтрализации) — *см. свойства оснований.* 2. Взаимодействие с основными оксидами $2HCl + MgO = MgCl_2 + H_2O$ $2H^+ + MgO = Mg^{2+} + H_2O$ $H_2SO_4 + FeO = FeSO_4 + H_2O$ $2H^+ + FeO = Fe^{2+} + H_2O$ 3. Взаимодействие с амфотерными оксидами и гидроксидами $6HNO_3 + Al_2O_3 = 2Al(NO_3)_3 + 3H_2O$ $6H^+ + Al_2O_3 = 2Al^{3+} + 3H_2O$ $2HBr + Zn(OH)_2 = ZnBr_2 + 2H_2O$ $2H^+ + Zn(OH)_2 = Zn^{2+} + 2H_2O$ 4. Взаимодействие с металлами, расположенными в ряду напряжений до водорода $2HCl + Zn = ZnCl_2 + H_2\uparrow$ $(2H^+ + Zn^0 = Zn^{2+} + H^0{}_2)$ $H_2SO_4 + Fe = FeSO_4 + H_2\uparrow$ $(2H^+ + Fe^0 = Fe^{2+} + H^0{}_2)$ (разб.) (Реакции концентрированной серной, разбавленной и концентрированной азотной кислот с металлами протекают без участия ионов H^+ и относятся к специфическим свойствам этих кислот). 5. Взаимодействие с солями более слабых или более летучих кислот $2HCl + Na_2CO_3 = 2NaCl + CO_2\uparrow + H_2O$ $2H^+ + CO_3^{2-} = CO_2 + H_2O$ $H_2SO_4 + FeS = FeSO_4 + H_2S\uparrow$ (разб.) $2H^+ + FeS = Fe^{2+} + H_2S$
II. Специфические свойства (Более подробно специфические свойства кислот изложены в параграфах, посвященных соответствующим кислотообразующим элементам)	Специфические свойства кислот обусловлены химическим характером входящих в их состав анионов. К этим свойствам относятся: 1. Качественные реакции на анионы некоторых кислот; например: $HCl + AgNO_3 = AgCl\downarrow + HNO_3$ белый $Cl^- + Ag^+ = AgCl$ $H_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4\downarrow + 2HCl$ белый $SO_4^{2-} + Ba^{2+} = BaSO_4$

	2. Реакции, в которых анионы кислот играют роль окислителей; например: $4\overset{+5}{H}\overset{}{N}O_3 + \overset{0}{Cu} = \overset{+2}{Cu}(NO_3)_2 + 2\overset{+4}{N}O_2\uparrow + 2H_2O$ (конц.) $5\overset{+5}{H}\overset{}{N}O_3 + 3\overset{0}{P} + 2H_2O = 3H_3\overset{+5}{P}O_4 + 5\overset{+2}{N}O$ (разб.) $5H_2\overset{+6}{S}O_4 + 4\overset{0}{Ca} = 4\overset{+2}{Ca}SO_4 + H_2\overset{-2}{S}\uparrow + 4H_2O$ (конц.) 3. Реакции, в которых анионы кислот играют роль восстановителей; например: $16H\overset{-1}{Cl} + 2K\overset{+7}{Mn}O_4 = 2\overset{+2}{Mn}Cl_2 + 5\overset{0}{Cl_2}\uparrow + 2KCl + 8H_2O$ $H_2\overset{-2}{S} + 2\overset{+3}{Fe}Cl_3 = 2\overset{+2}{Fe}Cl_2 + \overset{0}{S}\downarrow + 2HCl$ $4H\overset{-1}{I} + \overset{0}{O_2} \overset{h\nu}{=} 2\overset{0}{I_2} + 2H_2\overset{-2}{O}$ 4. Реакции нитрования (с участием HNO_3) и сульфирования (с участием H_2SO_4) органических соединений, а также реакции этерификации с участием неорганических кислот — *см. часть II «Органическая химия»*.
Способы получения	1. Бескислородные кислоты получают растворением в воде соответствующих летучих водородных соединений неметаллов, которые синтезируют из простых веществ: $H_2 + Cl_2 \overset{h\nu}{=} 2HCl$; $H_2 + S \overset{T}{=} H_2S$, или выделяют из соответствующих солей: $2NaCl_{(тв.)} + H_2SO_4{}_{(конц.)} \overset{T}{=} 2HCl\uparrow + Na_2SO_4$ $FeS_{(тв.)} + H_2SO_4{}_{(разб.)} = H_2S\uparrow + FeSO_4$ 2. Кислородсодержащие кислоты получают различными способами. Конечной стадией многих из этих способов является растворение кислотных оксидов в воде: $SO_3 + H_2O = H_2SO_4$ $P_2O_5 + 3H_3O = 2H_3PO_4$ $4NO_2 + O_2 + 2H_2O = 4HNO_3$ Слабые кислородсодержащие кислоты выделяются из их солей при действии более сильных кислот: $Na_2SiO_3 + 2HCl = H_2SiO_3\downarrow + 2NaCl$ $Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 2H_3PO_4 + 3CaSO_4$

	Некоторые кислородсодержащие кислоты получают окислением простых веществ-неметаллов: $3\overset{0}{P} + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3\overset{+5}{P}O_4 + 5NO\uparrow$ (разб.) $\overset{0}{S} + 2HNO_3 = H_2\overset{+6}{S}O_4 + 2NO\uparrow$ (разб.)

1.2.4. Амфотерные гидроксиды

Определение	Амфотерные гидроксиды — слабые электролиты, которые способны диссоциировать как с образованием ионов H^+(по типу кислоты), так и с образованием ионов OH^- (по типу основания). Диссоциация по кислотному типу усиливается в щелочной среде, а по основному типу — в кислой среде: $H^+ + MeO^- \overset{OH^-}{\rightleftarrows} MeOH \overset{H^+}{\rightleftarrows} Me^+ + OH^-$	
Важнейшие представители	Форма основания	Форма кислоты
	$Zn(OH)_2$ гидроксид цинка	H_2ZnO_2 цинковая кислота
	$Al(OH)_3$ гидроксид алюминия	H_3AlO_3 — ортоалюминиевая к-та $HAlO_2$ — метаалюминиевая к-та
	$Cr(OH)_3$ гидроксид хрома (III)	H_3CrO_3 — ортохромистая к-та $HCrO_2$ — метахромистая к-та
	$Be(OH)_2$ гидроксид бериллия	H_2BeO_2 бериллиевая к-та
	$Sn(OH)_2$ гидроксид олова (II)	H_2SnO_2 оловяннистая к-та
	$Sn(OH)_4$ гидроксид олова (IV)	H_4SnO_4 — ортооловянная к-та H_2SnO_3 — метаоловянная к-та
	$Pb(OH)_2$ гидроксид свинца (II)	H_2PbO_2 — свинцовистая к-та
	$Pb(OH)_4$ гидроксид свинца (IV)	H_4PbO_4 — ортосвинцовая к-та H_2PbO_3 — метасвинцовая к-та

Физические свойства	Все амфотерные гидроксиды представляют собой твердые вещества, плохо растворимые в воде.
Химические свойства	Проявляя свойства очень слабых оснований и очень слабых кислот, амфотерные гидроксиды взаимодействуют с сильными кислотами и с сильными основаниями (щелочами).
1. Основные свойства	В результате реакций с кислотами в раствор переходят катионы металлов, входящих в состав амфотерных гидроксидов; например: $Zn(OH)_2 + 2HCl \rightleftarrows ZnCl_2 + 2H_2O$ $Zn(OH)_2 + 2H^+ \rightleftarrows Zn^{2+} + 2H_2O$ $2Al(OH)_3 + 3H_2SO_4 \rightleftarrows Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O$ $Al(OH)_3 + 3H^+ \rightleftarrows Al^{3+} + 3H_2O$
2. Кислотные свойства	Со щелочами амфотерные гидроксиды могут взаимодействовать при высокой температуре в расплавах; при этом образуются соли, содержащие кислотные остатки метакислотных форм амфотерных гидроксидов, например: $Al(OH)_3 + NaOH \overset{T}{=} NaAlO_2 + 2H_2O$ метаалюминат натрия $2Cr(OH)_3 + Ba(OH)_2 \overset{T}{=} Ba(CrO_2)_2 + 4H_2O$ метахромит бария При взаимодействии амфотерных гидроксидов с растворами щелочей образуются гидроксокомплексы с координационным числом, как правило, 4 или 6; например: $Zn(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Zn(OH)_4]$ тетрагидроксоцинкат натрия $Zn(OH)_2 + 2OH^- = [Zn(OH)_4]^{2-}$ $Al(OH)_3 + NaOH = Na[Al(OH)_4]$ тетрагидроксоалюминат натрия $Al(OH)_3 + OH^- = [Al(OH)_4]^-$

3. Термическое разложение	или: $Al(OH)_3 + 3NaOH = Na_3[Al(OH)_6]$ гексагидроксоалюминат натрия $Al(OH)_3 + 3OH^- = [Al(OH)_6]^{3-}$ Как и нерастворимые основания, амфотерные гидроксиды разлагаются при нагревании (дегидратируются): $2Al(OH)_3 \overset{T}{=} Al_2O_3 + 3H_2O$
Способы получения	1. Подобно нерастворимым основаниям, амфотерные гидроксиды можно осаждать щелочами из растворов соответствующих солей, избегая избытка щелочи: $AlCl_3 + 3NaOH = Al(OH)_3\downarrow + 3NaCl$ $Al^{3+} + 3OH^- = Al(OH)_3$ $ZnSO_4 + 2KOH = Zn(OH)_2\downarrow + K_2SO_4$ $Zn^{2+} + 2OH^- = Zn(OH)_2$ 2. Амфотерные гидроксиды выделяются также в процессе разрушения гидроксокомплексов при действии кислот: $K_3[Cr(OH)_6] + 3HCl = Cr(OH)_3\downarrow + 3KCl + 3H_2O$ $[Cr(OH)_6]^{3-} + 3H^+ = Cr(OH)_3 + 3H_2O$ или при растворении в растворах кислот цинкатов, метаалюминатов и т. д.: $Na_2ZnO_2 + 2HCl = Zn(OH)_2\downarrow + 2NaCl$ $ZnO_2^{2-} + 2H^+ = Zn(OH)_2$ $NaAlO_2 + HCl + H_2O = Al(OH)_3\downarrow + NaCl$ $AlO_2^- + H^+ + H_2O = Al(OH)_3$ Во всех этих реакциях следует брать строго рассчитанное количество кислоты, поскольку в избытке кислоты образующиеся амфотерные гидроксиды растворяются.

1.2.5. Соли

Классификация	Нормальные (средние): $NaCl$, $Al_2(SO_4)_3$, NH_4NO_3 Кислые: $KHCO_3$, $Ca(H_2PO_4)_2$, NH_4HS Основные: $CuOHBr$, $Fe(OH)_2NO_3$, $(NiOH)_2SO_4$ **Соли** Двойные: $KCl \cdot NaCl$, $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3$ или $KAl(SO_4)_2$ Комплексные: $[Ag(NH_3)_2]Cl$, $K_3[Fe(CN)_6]$
Электролитическая диссоциация. Номенклатура	Практически все соли являются сильными электролитами, т. е. в водных растворах полностью диссоциируют на ионы. Характер диссоциации зависит от типа соли.
Нормальные (средние) соли	$NaCl \longrightarrow Na^+ + Cl^-$ — хлорид натрия $Al_2(SO_4)_3 \longrightarrow 2Al^{3+} + 3SO_4^{2-}$ — сульфат алюминия $NH_4NO_3 \longrightarrow NH_4^+ + NO_3^-$ — нитрат аммония
Кислые соли	$KHCO_3 \longrightarrow K^+ + HCO_3^-$ — гидрокарбонат калия $Ca(H_2PO_4)_2 \longrightarrow Ca^{2+} + 2H_2PO_4^-$ — дигидрофосфат кальция $NH_4HS \longrightarrow NH_4^+ + HS^-$ — гидросульфид аммония
Основные соли	$CuOHBr \longrightarrow CuOH^+ + Br^-$ — гидроксобромид меди (II) (бромид гидроксомеди (II)) $Fe(OH)_2NO_3 \longrightarrow Fe(OH)_2^+ + NO_3^-$ — дигидроксонитрат железа (III) $(NiOH)_2SO_4 \longrightarrow 2NiOH^+ + SO_4^{2-}$ — гидроксосульфат никеля (II)
Двойные соли	$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \longrightarrow$ $\longrightarrow 2K^+ + 2Al^{3+} + 4SO_4^{2-}$ или: $KAl(SO_4)_2 \longrightarrow K^+ + Al^{3+} + 2SO_4^{2-}$ } сульфат калия-алюминия

Комплексные соли	$[Ag(NH_3)_2]Cl \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$ хлорид диаммин серебра (I) $K_3[Fe(CN)_6] \longrightarrow 3K^+ + [Fe(CN)_6]^{3-}$ гексацианоферрат (III) калия
Физические свойства	Большинство солей являются твердыми веществами с ионной кристаллической решеткой. Соли s- и p-металлов, как правило, бесцветны. Многие соли d-элементов окрашены. Растворимость солей в воде варьируется в широких пределах. (См. таблицу растворимости.) Хорошо растворимыми являются практически все соли натрия, калия, аммония; соли азотной кислоты (нитраты), соляной кислоты (хлориды), уксусной кислоты (ацетаты). Плохо растворимы в воде многие фосфаты (соли H_3PO_4), карбонаты (соли H_2CO_3), сульфиды (соли H_2S).
Химические свойства	Характерными для солей являются следующие типы реакций: 1) реакции ионного обмена, в ходе которых катионы или анионы солей образуют малодиссоциирующие или малорастворимые вещества при связывании с ионами реагентов; 2) окислительно-восстановительные реакции, в ходе которых катионы или (и) анионы солей выступают либо в роли окислителей, либо в роли восстановителей; 3) реакции разложения солей, происходящие без переноса электронов.
1. Реакции ионного обмена Реакции данного типа возможны, если хотя бы один из продуктов реакции представляет собой: а) слабый электролит; б) осадок; а) газообразное в-во	— Взаимодействие с растворами щелочей (возможны для растворимых солей) (1) $CuSO_4 + 2NaOH = Cu(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$ $Cu^{2+} + 2OH^- = Cu(OH)_2$ (2) $NH_4NO_3 + KOH = KNO_3 + NH_3\uparrow + H_2O$ $NH_4^+ + OH^- = NH_3\uparrow + H_2O$ (3) $Na_2CO_3 + Ba(OH)_2 = 2NaOH + BaCO_3\downarrow$ $CO_3^{2-} + Ba^{2+} = BaCO_3$ (4) $KHCO_3 + KOH = K_2CO_3 + H_2O$ (кислая соль) (нормальная соль) $HCO_3^- + OH^- = CO_3^{2-} + H_2O$ (5) $Fe(OH)_2Cl + NaOH = Fe(OH)_3\downarrow + NaCl$ (основная соль) (основание) $Fe(OH)_2^+ + OH^- = Fe(OH)_3$

— Взаимодействие с кислотами

(6) $Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + CO_2\uparrow + H_2O$

$CO_3^{2-} + 2H^+ = CO_2 + H_2O$

(7) $CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2\uparrow + H_2O$

$CaCO_3 + 2H^+ = Ca^{2+} + CO_2 + H_2O$

(8) $NaHCO_3 + HCl = NaCl + CO_2\uparrow + H_2O$

$HCO_3^- + H^+ = CO_2 + H_2O$

(9) $Na_2S + H_2S = 2NaHS$ $S^{2-} + H_2S = 2HS^-$

(нормальная соль) (кислая соль)

(10) $MgOHCl + HCl = MgCl_2 + H_2O$

(основная соль) (нормальная соль)

$MgOH^+ + H^+ = Mg^{2+} + H_2O$

(11) $AgNO_3 + HCl = AgCl\downarrow + HNO_3$

$Ag^+ + Cl^- = AgCl$

(12) $BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2HCl$

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

(13) $Pb(NO_3)_2 + H_2S = PbS\downarrow + 2HNO_3$

$Pb^{2+} + H_2S = PbS + 2H^+$

— Взаимодействие солей друг с другом (возможны для растворимых солей)

(14) $AgNO_3 + NaCl = AgCl\downarrow + NaNO_3$

$Ag^+ + Cl^- = AgCl$

(15) $Ba(NO_3)_2 + K_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2KNO_3$

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

(16) $CaCl_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3\downarrow + 2NaCl$

$Ca^{2+} + CO_3^{2-} = CaCO_3$

(17) $Zn(NO_3)_2 + K_2S = ZnS\downarrow + 2KNO_3$

$Zn^{2+} + S^{2-} = ZnS$

(18) $NH_4HCO_3 + NaCl = NaHCO_3\downarrow + NH_4Cl$

$HCO_3^- + Na^+ = NaHCO_3$

(19) $2K_3[Fe(CN)_6] + 3FeSO_4 = Fe_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow + 3K_2SO_4$

$2[Fe(CN)_6]^{3-} + 3Fe^{2+} = Fe_3[Fe(CN)_6]_2$

(20) $FeCl_3 + 3NH_4SCN \rightleftarrows Fe(SCN)_3 + 3NH_4Cl$

$Fe^{3+} + 3SCN^- \rightleftarrows Fe(SCN)_3$

(слабый электролит)

Многие обменные реакции являются качественными реакциями на катионы и анионы:
реакция (2) — на катион NH_4^+;

	реакции (6, 7, 8) — на анион CO_3^{2-}; реакции (11, 14) — на катион Ag^+ и анион Cl^-; реакции (12, 15) — на катион Ba^{2+} и анион SO_4^{2-}; реакция (13) — на анион S^{2-}; реакция (19) — на катион Fe^{2+}; реакция (20) — на катион Fe^{3+}.
2. Окислительно-восстановительные реакции	— Реакции, в которых **катион соли играет роль окислителя** а) взаимодействие растворов солей с металлами (более активные металлы восстанавливают менее активные металлы из растворов их солей): $\overset{+2}{Cu}SO_4 + Fe = \overset{0}{Cu} + FeSO_4$ $\overset{+2}{Hg}(NO_3)_2 + Cu = \overset{0}{Hg} + Cu(NO_3)_2$; б) взаимодействие растворов солей с другими восстановителями: $2\overset{+3}{Fe}Cl_3 + 2KI = 2\overset{+2}{Fe}Cl_2 + I_2 + 2KCl$ $8\overset{+1}{Ag}NO_3 + PH_3 + 4H_2O = 8\overset{0}{Ag} + H_3PO_4 + 8\,HNO_3$. — Реакции, в которых **катион соли играет роль восстановителя** $2\overset{+2}{Fe}Cl_2 + Cl_2 = 2\overset{+3}{Fe}Cl_3$ $4\overset{+2}{Cr}Cl_2 + 4HCl + O_2 = 4\overset{+3}{Cr}Cl_3 + 2H_2O$ $10\overset{+2}{Fe}SO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 =$ $= 5\overset{+3}{Fe_2}(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$ $2\overset{+3}{Cr}Cl_3 + 3NaBiO_3 + 7NaOH + H_2O =$ $= 2Na_2\overset{+6}{Cr}O_4 + 3Bi(OH)_3 + 6NaCl$ — Реакции, в которых **анион соли играет роль окислителя** $2K\overset{+7}{Mn}O_4 + 16HCl =$ $= 2\overset{+2}{Mn}Cl_2 + 5Cl_2\uparrow + 2KCl + 8H_2O$ $K_2\overset{+6}{Cr_2}O_7 + 3H_2O_2 + 4H_2SO_4 =$ $= \overset{+3}{Cr_2}(SO_4)_3 + 3O_2 + K_2SO_4 + 7H_2O$ $2K\overset{+7}{Mn}O_4 + 3C_2H_4 + 4H_2O =$ $= 2\overset{+4}{Mn}O_2\downarrow + 3C_2H_4(OH)_2 + 2KOH$ $\underbrace{2K\overset{+5}{N}O_3 + 3C + S}_{\text{черный порох}} \overset{T}{=} \overset{0}{N_2}\uparrow + 3CO_2\uparrow + K_2S$

	— Реакции, в которых **анион соли играет роль восстановителя** $2K\overset{-1}{I} + Cl_2 = \overset{0}{I_2} + 2KCl$ $3Pb\overset{-2}{S} + 8HNO_3 = 3Pb\overset{+6}{S}O_4 + 8NO + 4H_2O$ $Na_2\overset{+4}{S}O_3 + I_2 + H_2O = Na_2\overset{+6}{S}O_4 + 2HI$ $2K\overset{+3}{Cr}O_2 + 3PbO_2 + 2KOH =$ $= 2K_2\overset{+6}{Cr}O_4 + 3PbO + H_2O$ $5K\overset{+3}{N}O_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 =$ $= 5K\overset{+5}{N}O_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$ — Реакции, в которых **и катион и анион соли играют роль восстановителей** $4\overset{+2}{F}e\overset{-1}{S_2} + 11O_2 \overset{T}{=} 2\overset{+3}{F}e_2O_3 + 8\overset{+4}{S}O_2$ $10\overset{+2}{F}e\overset{-2}{S} + 36HNO_3 =$ (разб.) $= 10\overset{+3}{F}e(NO_3)_3 + 10\overset{0}{S} + 3N_2 + 18H_2O$ — Реакции внутримолекулярного окисления-восстановления $\overset{-3}{N}H_4\overset{+3}{N}O_2 \overset{T}{=} \overset{0}{N_2}\uparrow + 2H_2O$ $\overset{-3}{N}H_4\overset{+5}{N}O_3 \overset{T}{=} \overset{+1}{N_2}O\uparrow + 2H_2O$ $2K\overset{+5}{Cl}\overset{-2}{O_3} \overset{T,\ кат.}{=\!=} 2K\overset{-1}{Cl} + 3\overset{0}{O_2}\uparrow$ $2K\overset{+5-2}{N}O_3 \overset{T}{=} 2K\overset{+3}{N}O_2 + \overset{0}{O_2}\uparrow$ $2Cu(\overset{+5-2}{N}O_3)_2 \overset{T}{=} 2CuO + 4\overset{+4}{N}O_2\uparrow + \overset{0}{O_2}\uparrow$ $2\overset{+1}{A}g\overset{+5-2}{N}O_3 \overset{T}{=} 2\overset{0}{A}g + 2\overset{+4}{N}O_2\uparrow + \overset{0}{O_2}\uparrow$ $2K\overset{+7}{Mn}\overset{-2}{O_4} \overset{T}{=} K_2\overset{+6}{Mn}O_4 + \overset{+4}{Mn}O_2 + \overset{0}{O_2}\uparrow$
3. Реакции разложения солей, происходящие без переноса электронов	Если анион соли не проявляет окислительных свойств, то такие соли, как правило, разлагаются без изменения степеней окисления: $CaCO_3 \overset{T}{=} CaO + CO_2\uparrow$ $Ca(HCO_3)_2 \overset{T}{=} CaCO_3\downarrow + H_2O + CO_2\uparrow$ (р-р) $Mg(HCO_3)_2 \overset{T}{=} Mg(OH)_2\downarrow + 2CO_2\uparrow$ $(CuOH)_2CO_3 \overset{T}{=} 2CuO + CO_2\uparrow + H_2O$ $ZnSO_4 \overset{T}{=} ZnO + SO_3\uparrow$ $(NH_4)_2SO_4 \overset{T}{=} NH_3\uparrow + NH_4HSO_4$ $NH_4Cl \overset{T}{=} NH_3\uparrow + HCl\uparrow$

Способы получения солей	Ниже представлены способы получения солей на примере растворимой соли бескислородной кислоты (хлорид натрия) и нерастворимой соли кислородсодержащей кислоты (сульфат бария).
	Получение NaCl
осн. + к-та	1) $NaOH + HCl = NaCl + H_2O$
осн. окс. + к-та	2) $Na_2O + 2HCl = 2NaCl + H_2O$
Me + к-та	3) $2Na + 2\ HCl = 2NaCl + H_2\uparrow$
щелочь + соль	4) $2NaOH + CuCl_2 = 2NaCl + Cu(OH_2)\downarrow$
соль + к-та	5) $Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + CO_2\uparrow + H_2O$
соль + соль	6) $Na_2SO_4 + BaCl_2 = 2NaCl + BaSO_4\downarrow$
Me + HeMe	7) $2Na + Cl_2 = 2NaCl$
гидрид + к-та	8) $NaH + HCl = NaCl + H_2\uparrow$
	Получение $BaSO_4$
осн. + к-та	1) $Ba(OH)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2H_2O$
осн. окс. + к-та	2) $BaO + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + H_2O$
Me + к-та	2) $Ba + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + H_2\uparrow$ (разб.)
щелочь + соль	4) $Ba(OH)_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2NaOH$
соль + к-та	5) $BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2HCl$
соль + соль	6) $Ba(NO_3)_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2NaNO_3$
осн. окс. + кисл. окс.	7) $BaO + SO_3 = BaSO_4$
щелочь + кисл. окс.	8) $Ba(OH)_2 + SO_3 = BaSO_4\downarrow + H_2O$
	Первые 6 способов получения являются идентичными для обеих солей.

1.3. Металлы и их соединения

1.3.1. Общая характеристика металлов

Большинство химических элементов классифицируется как металлы. К ним относятся:

а) все элементы побочных подгрупп (d- и f-семейства);

б) элементы главных подгрупп I и II групп, кроме H (s-семейство);

в) часть элементов главных подгрупп III-IV групп (p-семейство).

Всего к металлам относится более 80 элементов.

Особенности электронного строения атомов металлов	В электронном строении и свойствах атомов металлов имеется принципиальное сходство: — небольшое число ē на внешнем электронном слое (от 1 до 3 в атомах большинства металлов); — слабая связь электронов внешнего слоя с ядром атома; — низкие значения $E_{ион.}$; — наличие свободных орбиталей на валентных подуровнях; — стремление к отдаче ē с целью приобретения устойчивой электронной конфигурации.
Понятие о металлической связи	Перечисленные выше свойства атомов металлов являются причиной возникновения между ними особого типа химической связи, называемой металлической связью (ее характерной особенностью является обобществление валентных ē всеми связывающимися атомами). Эта связь обусловливает образование металлической кристаллической решетки простых веществ-металлов. Наличие в этой решетке свободных электронов определяет особенности физико-химических свойств металлов.
Физические свойства металлов	Общими физическими свойствами металлов являются: — кристаллическая структура; — твердое агрегатное состояние при обычных условиях; — металлический блеск; — пластичность (ковкость, плавкость, тягучесть); — электропроводность; — теплопроводность; — высокие т. пл. и т. кип. большинства металлов.

Различия в свойствах металлов	Сходство между металлами не исключает наличия у каждого металла комплекса индивидуальных свойств, которые определяются особенностями строения атома данного металла и его положением в ПСЭ. Наиболее существенные различия наблюдаются между металлами, принадлежащими к разным электронным семействам (s-, p-, d-, f-металлы).

Классификация металлов

По физическим характеристикам металлы условно классифицируют следующим образом:

а) по плотности:

— **легкие** ($\rho < 5$ г/см^3) — Na, Mg, Al и др.;

— **тяжелые** ($\rho > 5$ г/см^3) — Fe, Cu, Hg, Pb и др.;

б) по температуре плавления:

— **легкоплавкие** (т. пл. < 1000°) — Hg, Ga, Na, Ca, Mg и др.;

— **тугоплавкие** (т. пл. > 1000°) — Cr, Fe, W и др.;

в) по твердости:

— **мягкие** — Na, Sn, Pb и др.;

— **твердые** — Cr, V, Mn и др.

По содержанию (кларку) в земной коре различают:

— **распространенные металлы** — Al, Fe, Na и др.;

— **рассеянные металлы** — Ga, In, Ge и др.;

— **редкоземельные металлы** — Sc, La, лантаноиды.

По химическим свойствам металлы подразделяют на:

— **очень активные** (щелочные и щелочноземельные металлы);

— **активные** — Mg, Al, Zn и др.;

— **металлы средней активности** — Fe, Cr, Mn и др.;

— **малоактивные** (в т. ч. благородные металлы — Au, Pt, Pd и др.).

Активность металлов определяется их восстановительной способностью, т. е. способностью отдавать ē и превращаться в положительно заряженные ионы.

Для сравнения восстановительной активности металлов в реакциях с водными растворами электролитов используется **электрохимический ряд напряжений (ряд активности).** В начале этого ряда находятся наиболее активные (щелочные и щелочноземельные) металлы, а в конце ряда — наименее активные (благородные) металлы. (См. Электрохимический ряд напряжений на форзаце книги.)

Общие химические свойства металлов

Восстановительная активность — главное свойство металлов, обусловливающее все реакции с их участием:

$$Me^{\circ} - n\bar{e} \longrightarrow Me^{n+}$$

1. Реакции с простыми веществами-неметаллами $Me^{\circ} + HeMe^{\circ} \longrightarrow$ $\longrightarrow Me_m^{+n}HeMe_n^{-m}$ (m — число электронов, которое необходимо атому неметалла для образования устойчивого электронного октета) Реакции с галогенами, O_2, S характерны почти для всех металлов. В реакциях с остальными неметаллами имеет место избирательность взаимодействия.	$Me + Hal_2 \longrightarrow MeHal_x$ галогениды $Me + O_2 \longrightarrow Me_xO_y$ оксиды $Me + H_2 \longrightarrow MeH_x$ гидриды (наиболее характерны для щел. и щел.-зем. металлов) $Me + S \longrightarrow Me_xS_y$ сульфиды $Me + N_2 \longrightarrow Me_xN_y$ нитриды $Me + P \longrightarrow Me_xP_y$ фосфиды $Me + C \longrightarrow Me_xC_y$ карбиды (степень окисления углерода в разных карбидах различна) $Me + Si \longrightarrow Me_xSi_y$ силициды ↓ Протекание реакций затрудняется. Устойчивость продуктов реакций ↓. Ионный характер связи ↓. Ковалентный характер связи ↑.
2. Реакции с оксидами (восстановление элементов, связанных с кислородом). Реакции используются для получения металлов.	Металлы, являющиеся сильными восстановителями (Al, Mg), восстанавливают при высокой T менее активные металлы из их оксидов: $2Al + Cr_2O_3 \overset{T}{=} Al_2O_3 + 2Cr$ $2Mg + TiO_2 \overset{T}{=} 2MgO + Ti$
3. Реакции с солями менее активных металлов Эти реакции также используются для получения металлов.	а) Восстановление металлов из *водных растворов их солей:* $Fe + CuSO_4 = Cu + FeSO_4$ $Cu + Hg(NO_3)_2 = Hg + Cu(NO_3)_2$ (Невозможны для щел. и щел.-зем. металлов, которые взаимодействуют с водой, содержащейся в водном р-ре соли.) б) Восстановление металлов из *расплавов их солей*: $Na + KCl \overset{T}{=} K + NaCl$ $TiCl_4 + 2Mg \overset{T}{=} Ti + 2MgCl_2$

4. Физико-химическое взаимодействие металлов, их оксидов и гидроксидов с водой

Me	Свободные металлы	Оксиды, гидроксиды
Li K Rb(Cs) Ba Sr Ca Na	Растворяются в воде за счет химического взаимодействия (окисления атомов металлов ионами водорода из молекул воды): $2\overset{0}{Me} + 2\overset{+1}{H_2}O = 2\overset{+1}{Me}OH + \overset{0}{H_2}\uparrow$ $\overset{0}{Me} + 2\overset{+1}{H_2}O = \overset{+2}{Me}(OH)_2 + \overset{0}{H_2}\uparrow$	Оксиды растворяются в воде с образованием растворимых в воде оснований — **щелочей:** $Me_2O + H_2O = 2MeOH$ $MeO + H_2O = Me(OH)_2$
Mg Be Al Ti Mn Cr Zn Fe Co Ni Sn Pb	При **обычных условиях** с водой не взаимодействуют. При особых условиях для некоторых металлов реакции возможны: • Mg растворяется в кипящей воде $Mg + 2H_2O = Mg(OH)_2 + H_2\uparrow$ • раскаленное Fe реагирует с водяным паром $3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2\uparrow$ • Al и Zn взаимодействуют с водой в присутствии щелочей $2Al + 2NaOH + 6H_2O =$ $= 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2\uparrow$ $Zn + 2NaOH + 2H_2O =$ $= Na_2[Zn(OH)_4] + H_2\uparrow$	Оксиды не растворяются в воде и не взаимодействуют с ней. Гидроксиды представляют собой **слабые основания** или **амфотерные гидроксиды,** нерастворимые в воде.
H		
Bi Cu Hg Ag Pt Au	**Не растворяются в воде и не взаимодействуют с ней.** (Золото способно образовывать в воде коллоидные растворы, т.н. коллоидное золото.)	Оксиды не растворяются в воде и не взаимодействуют с ней. Гидроксиды — **слабые, нерастворимые в воде основания.** Некоторые гидроксиды ($AgOH$, $CuOH$, $Hg(OH)_2$ и др.) неустойчивы, разлагаются на соответствующий оксид и воду.

5. Взаимодействие металлов с кислотами

Me	Взаимодействие с кислотами, в которых окислителями являются *ионы водорода* H^+ («неокисляющие» кислоты) — HCl, HBr, HI, H_2S, H_3PO_4, H_2SO_4 (разб.), карбоновые кислоты (CH_3COOH и др.).	Взаимодействие с кислотами, в которых окислителями являются *анионы кислот* («окисляющие» кислоты) — HNO_3 (разб.), HNO_3 (конц.), H_2SO_4 (конц.)
Li K Rb(Cs) Ba Sr Ca Na	Все металлы растворяются очень энергично, возможно воспламенение выделяющегося водорода, взрыв. $2\overset{0}{Me} + 2\overset{+1}{H}Cl = 2\overset{+1}{Me}Cl + \overset{0}{H_2}\uparrow$ $\overset{0}{Me} + \overset{+1}{H_2}SO_4 = \overset{+2}{Me}SO_4 + \overset{0}{H_2}\uparrow$ (разб.)	Все металлы растворяются очень активно, восстанавливая анионы кислот согласно следующим схемам: $NO_3^- + 10H^+ + 8\bar{e} \rightarrow NH_4^+ + 3H_2O$ (разб.) $2NO_3^- + 10H^+ + 8\bar{e} \rightarrow N_2O\uparrow + 5H_2O$ (конц.) $SO_4^{2-} + 10H^+ + 8\bar{e} \rightarrow H_2S\uparrow + 4H_2O$ (конц.) Металлы окисляются до соответствующих солей.
Mg Be Al Ti Mn Cr Zn Fe Co Ni Sn Pb	Растворяются почти все металлы (с той или иной скоростью). Поливалентные металлы переходят в раствор в виде ионов с более низкой степенью окисления (Fe^{+2}, Cr^{+2}, Sn^{+2}); Например: $Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2\uparrow$ $Cr + H_2SO_4 = CrSO_4 + H_2\uparrow$ (разб.)	В конц. HNO_3 и конц. H_2SO_4 **пассивируются Fe, Al, Cr;** реакции возможны только при высокой температуре. Остальные Me растворяются, восстанавливая анионы кислот, как правило, по следующим схемам: $NO_3^- + 4H^+ + 3\bar{e} \rightarrow NO\uparrow + 2H_2O$ (разб.) $NO_3^- + 2H^+ + 1\bar{e} \rightarrow NO_2\uparrow + H_2O$ (конц.) $SO_4^{2-} + 4H^+ + 2\bar{e} \rightarrow SO_2\uparrow + 2H_2O$ (конц.)
H		

Bi Cu Hg Ag	Не взаимодействуют, т.к. восстановительная активность меньше, чем у водорода.	Продуктами окисления являются соли, в которых металлы имеют достаточно высокие степени окисления (Fe^{+3}, Cr^{+3}, Sn^{+4} и др.).
Pt Au		Не взаимодействуют*

* Золото и платину можно растворить в «царской водке» — смеси HCl и HNO_3:

$Au + 4HCl + HNO_3 = H[AuCl_4] + NO\uparrow + 2H_2O$

$3Pt + 18HCl + 4HNO_3 = 3H_2[PtCl_6] + 4NO\uparrow + 8H_2O$

Основные способы получения важнейших металлов

Метод получения	Металлы	Уравнения реакций
Электротермический (электролиз *расплавов* солей и щелочей) *Восстановитель* — **катод**	**Na, K, Li**	$2MeCl \xlongequal[\text{эл-з}]{T} 2Me + Cl_2\uparrow$ $4MeOH \xlongequal[\text{эл-з}]{T} 4Me + O_2\uparrow + 2H_2O$
	Ca, Mg	$MeCl_2 \xlongequal[\text{эл-з}]{T} 2Me + Cl_2\uparrow$
	Al	$2Al_2O_3 \xlongequal[\text{эл-з}]{T} 4Al + 3O_2\uparrow$ (в расплав Al_2O_3 добавляют криолит)
Алюминотермический *Восстановитель* — Al	**Cr** **Sr, Ba**	$Cr_2O_3 + 2Al \xlongequal{T} 2Cr + Al_2O_3$ $4MeO + 2Al \xlongequal{T} 3Me + Me(AlO_2)_2$
Магнийтермический *Восстановитель* — Mg	**Ti** **Cr** **U**	$TiCl_4 + 2Mg \xlongequal{T} Ti + 2MgCl_2$ $Cr_2O_3 + 3Mg \xlongequal{T} 2Cr + 3MgO$ $UF_4 + 2Mg \xlongequal{T} U + 2MgF_2$
Карботермический *Восстановитель* — C (кокс, сажа), CO	**Fe** **Zn** **Pb**	$Fe_2O_3 + 3C \xlongequal{T} 2Fe + 3CO\uparrow$ $Fe_2O_3 + 3CO \xlongequal{T} 2Fe + 3CO_2\uparrow$ $ZnO + C \xlongequal{T} Zn + CO\uparrow$ $PbO + C \xlongequal{T} Pb + CO\uparrow$
Восстановление газообразным H_2	**Cu** **W** **Ni**	$CuO + H_2 \xlongequal{T} Cu + H_2O$ $WO_3 + 3H_2 \xlongequal{T} W + 3H_2O$ $NiO + H_2 \xlongequal{T} Ni + H_2O$

1.3.2. Металлы главной подгруппы I группы

Общая характеристика подгруппы

6 элементов этой подгруппы принято называть щелочными металлами. Это название сложилось исторически, так как Na и K впервые были получены при электролизе щелочей.

$_{3}Li$ $_{11}Na$ $_{19}K$ $_{37}Rb$ $_{55}Cs$ $_{87}Fr$	$1s^2\ \mathbf{2s^1}$ [Ne] $\mathbf{3s^1}$ [Ar] $\mathbf{4s^1}$ [Kr] $\mathbf{5s^1}$ [Xe] $\mathbf{6s^1}$ [Rn] $\mathbf{7s^1}$	Элементы данной подгруппы имеют значительное сходство друг с другом, что обусловлено одинаковым строением внешнего электронного слоя атомов и аналогией в их важнейших характеристиках: — атомы всех элементов на предвнешнем электронном слое имеют устойчивые 8-электронные конфигурации соответствующего благородного газа (у Li — оболочка He); — все атомы имеют очень низкие значения $E_{ион.}$ и легко превращаются в катионы Me^+; — все атомы имеют крайне низкие величины энергии сродства к электрону и ЭО.

Закономерности изменения свойств элементов в подгруппе	Наряду со значительным сходством элементов, в подгруппе существуют закономерные различия: с ростом заряда ядра и радиуса атома легкость отдачи электронов увеличивается, следовательно, металлические свойства усиливаются. Особенно отличается от всех других элементов литий. Наибольшим сходством между собой характеризуются K, Rb, Cs. Искусственно получаемый франций не имеет устойчивых изотопов, поэтому мало исследован и не имеет практического применения.
Распространенность в природе	Щелочные металлы различаются по распространенности в природе. Na и K содержатся примерно в одинаковых количествах (2,64 % и 2,41 % по массе) и относятся к числу 8 наиболее распространенных элементов земной коры. Li, Rb и Cs являются редкими и рассеянными элементами. В организме взрослого человека содержится около 100 г катионов Na^+ и 140 г катионов K^+.
Физические свойства щелочных металлов	В чистом виде щелочные металлы представляют собой легкие, мягкие вещества серебристо-белого цвета на срезе, быстро тускнеющие на воздухе вследствие окисления (цезий имеет золотисто-желтый оттенок). Металлы отличаются высокой электро- и теплопроводностью. Пары щелочных металлов интенсивно окрашены в различные цвета: Na — пурпурный, K — сине-зеленый, Rb — зеленовато-синий. Щелочные металлы очень легкоплавки: Cs и Rb

	плавятся в руках; самый тугоплавкий Li имеет т. пл. 180°С. Плотность этих металлов также невелика — натрий и калий легче воды, а литий плавает даже в керосине. Щелочные металлы хорошо растворяются в жидком аммиаке, полученные растворы имеют темно-синюю окраску (образуются коллоидные растворы).
Способы получения	Щелочные металлы не могут быть восстановлены из их соединений в водных растворах по двум причинам: — они являются самыми сильными восстановителями; — они ни при каких условиях не могут сосуществовать с водой и любыми водными растворами. Поэтому щелочные металлы получают только из их расплавленных соединений.
1. Электролиз расплавов солей или щелочей	$2NaCl \underset{эл\text{-}з}{\overset{T}{=}} 2Na + Cl_2\uparrow$ (аналогично получают Li, K) $4KOH \underset{эл\text{-}з}{\overset{T}{=}} 4K + O_2\uparrow + 2H_2O$ Выделение металлов происходит на ртутном, свинцовом или стальном катоде.
2. Вакуум-термический способ	Металлы восстанавливают из расплавов их солей активными металлами: $KCl + Na \overset{T}{=} K + NaCl$ $2CsCl + Ca \overset{T}{=} 2Cs + CaCl_2$

Химические свойства

Все щелочные металлы очень химически активны, сильные восстановители:

$$Me - 1\bar{e} \longrightarrow Me^+$$

С активными окислителями, водой и кислотами реакции протекают настолько бурно, что происходит самовоспламенение или взрыв. Часто реакции проводят в охлаждаемой среде. Реакции с неметаллами осуществляют в вакууме или в среде инертных газов.

1. *Взаимодействие с кислородом* Уже на воздухе щелочные Me немедленно окисляются, а Rb и Cs — самовоспламеняются. При повышении T все металлы сгорают с образованием ослепительного пламени.	а) только Li при горении образует **нормальный оксид:** $4Li + O_2 = 2Li_2O$ б) Na при горении образует бесцветный или слегка желтоватый **пероксид** $2Na + O_2 = Na_2O_2$ в) K, Rb и Cs сгорают с образованием окрашенных **супероксидов:** $K + O_2 = KO_2$ г) K, Rb и Cs легко реагируют с озоном, образуя **озониды:** $K + O_3 = KO_3$

2. *Взаимодействие с галогенами.* $2\overset{0}{Me} + \overset{0}{Hal_2} \rightarrow 2\overset{+1}{Me}\overset{-1}{Hal}$ галогениды	Соединение щел. Ме с галогенами протекает очень бурно, часто в режиме горения, особенно с F_2 и Cl_2: $2Na + F_2 = 2NaF$ $2Na + Cl_2 = 2NaCl$ $2K + Br_2 = 2KBr$
3. *Взаимодействие с азотом.* Характерно только для лития.	При об. Т реакция идет медленно, при высокой Т — энергично: $6Li + N_2 = 2Li_3N$ нитрид лития
4. *Взаимодействие с другими неметаллами* (S, C, Si, P)	а) все щел. Ме реагируют с фосфором и серой (металлы предварительно нагревают): $2Na + S = Na_2S$ сульфид натрия $3Na + P = Na_3P$ фосфид натрия б) с углеродом и кремнием реагирует непосредственно только литий: $2Li + 2C \overset{T}{=} Li_2C_2$ карбид лития (LiC≡CLi) $6Li + 2Si \overset{T}{=} Li_6Si_2$ силицид лития
5. *Взаимодействие с водородом* $2\overset{0}{Me} + \overset{0}{H_2} \xrightarrow{T} 2\overset{+1}{Me}\overset{-1}{H}$ гидриды	Наиболее легко реакция протекает между водородом и предварительно слабонагретым **литием:** $2Li + H_2 = 2LiH$
6. *Взаимодействие с водой* $2\overset{0}{Me} + 2\overset{+1}{H_2}O \longrightarrow$ $\longrightarrow \overset{0}{H_2}\uparrow + 2\overset{+1}{Me}OH$	а) Li реагирует с водой спокойно, без плавления; б) Na при реакции плавится за счет теплоты реакции, выделяющийся H_2 может загораться; в) K, и особенно Rb и Cs, всегда реагируют с водой со вспышкой или со взрывом.
7. *Взаимодействие с кислотами* Реакции протекают очень энергично, даже со слабыми кислотами.	1) реакции с кислотами за счет восстановления ионов H^+: $6Na + 2H_3PO_4 = 2Na_3PO_4 + 3H_2\uparrow$ $2Na + 2HCl = 2NaCl + H_2\uparrow$ 2) реакции с кислотами за счет восстановления анионов: $8Na + 10HNO_3 = 8NaNO_3 + NH_4NO_3 + 3H_2O$ разб. 3) реакции с органическими кислотами: $2Na + 2CH_3COOH \longrightarrow 2CH_3COONa + H_2\uparrow$

8. *Взаимодействие со спиртами и фенолами*	$2Na + 2C_2H_5OH \longrightarrow 2C_2H_5ONa + H_2\uparrow$ $2Na + 2C_6H_5OH \longrightarrow 2C_6H_5ONa + H_2\uparrow$
9. *Взаимодействие с галогеналканами* (реакция Вюрца)	$CH_3Cl + 2Na + ClCH_3 \longrightarrow CH_3{-}CH_3 + 2NaCl$
10. *Замещение атомов водорода в гидридах неметаллов*	Подобные реакции с HHal, H_2S, H_2O рассматривались выше. а) реакции с аммиаком расплавленных щелочных металлов: $2Na + 2NH_3 = \underset{\text{амид натрия}}{2NaNH_2} + H_2\uparrow$ б) реакции с ацетиленом и некоторыми его гомологами $2Na + HC{\equiv}CH \longrightarrow \underset{\text{ацетиленид натрия}}{NaC{\equiv}CNa} + H_2\uparrow$

Бинарные соединения с кислородом

Оксиды Me_2O. Твердые вещества, х. р. в воде (за исключением Li_2O, который растворяется медленно). Оксиды Li_2O и Na_2O бесцветны, K_2O — желтовато-белый, Rb_2O — светло-желтый, Cs_2O — оранжевый.

Наиболее устойчивый оксид Li_2O образуется при горении Li на воздухе. Для получения других оксидов проводят медленное окисление металлов в условиях недостатка O_2 или осуществляют восстановление пероксидов одноименными металлами:

$$4Na + O_2 \xlongequal{250^\circ C} 2Na_2O$$

$$Na_2O_2 + 2Na \xlongequal{130-200^\circ C} 2Na_2O$$

Являются типичными основными оксидами — взаимодействуют с H_2O, кислотными оксидами, кислотами (см. п. 1.2.1).

На воздухе оксиды «расплываются»; легко поглощают CO_2, превращаясь при этом в карбонаты:

$$Me_2O + CO_2 = Me_2CO_3$$

Оксиды щел. Ме не проявляют ни окислительных, ни восстановительных свойств.

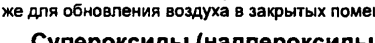
Пероксиды Me_2O_2. Твердые вещества, растворимые в воде, имеют окраску от светло-желтой у Na_2O_2 до темно-коричневой у Rb_2O_2.

Практически наиболее важный пероксид натрия образуется при горении металла на воздухе:

$$2Na + O_2 = Na_2O_2$$

Пероксиды K, Rb, Cs получают действием O_2 на растворы щел. Ме в жидком NH_3.

Пероксиды щел. Ме можно считать солями пероксида водорода H_2O_2.
В водном растворе они гидролизуются как соли слабой кислоты:



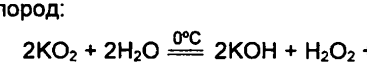
$$Na_2O_2 + H_2O \rightleftarrows NaOH + NaHO_2$$

Сильные кислоты вытесняют из пероксидов щел. Ме пероксид водорода:

$$Na_2O_2 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2O_2$$

Пероксиды щел. Ме являются сильными окислителями. Реакции со многими веществами (порошкообразный Al, уголь, эфир, хлопок и др.) происходят настолько энергично, что сопровождаются взрывом.

Пероксид натрия поглощает CO_2 с выделением кислорода:



$$2Na_2O_2 + 2CO_2 = 2Na_2CO_3 + O_2\uparrow$$

Это свойство используется в дыхательных аппаратах для водолазов и пожарных, а также для обновления воздуха в закрытых помещениях, в частности, на подводных лодках.

Супероксиды (надпероксиды) $Me^+[O_2]^-$. Характерны для калия, рубидия, цезия. Образуются при горении этих металлов на воздухе. Уже при нулевой температуре разлагаются, выделяя свободный кислород:

$$2KO_2 + 2H_2O \xlongequal{0^oC} 2KOH + H_2O_2 + O_2\uparrow$$

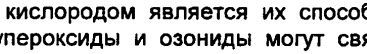
При более высокой температуре разложение происходит без образования H_2O_2.

Супероксиды являются очень сильными окислителями, подобно пероксидам.

Озониды $Me^+[O_3]^-$. Известны для K, Rb, Cs. Очень неустойчивые соединения, имеют оранжево-красную окраску. При взаимодействии с водой выделяют наибольшее количество кислорода:

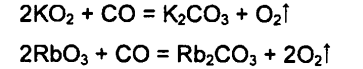
$$2RbO_3 + H_2O = 2RbOH + 2{,}5O_2\uparrow$$

Общим свойством всех бинарных соединений щелочных металлов с кислородом является их способность поглощать CO_2. Пероксиды, супероксиды и озониды могут связывать также монооксид углерода CO:



$$Na_2O_2 + CO = Na_2CO_3$$

$$2KO_2 + CO = K_2CO_3 + O_2\uparrow$$



$$2RbO_3 + CO = Rb_2CO_3 + 2O_2\uparrow$$

Гидроксиды щелочных металлов

MeOH — общая формула гидроксидов s'-металлов, называемых **щелочами.**

Щелочи — твердые, непрозрачные бесцветные вещества, довольно легкоплавкие. Плавятся без разложения в интервале температур ~300—450°C. Только гидроксид лития при плавлении частично разлагается:

$$2LiOH = Li_2O + H_2O$$

Твердые гидроксиды и их концентрированные растворы сильно гигроскопичны, они жадно поглощают влагу и используются для осушения газов, не обладающих кислотными свойствами. Вследствие гигроскопичности твердые щелочи быстро расплываются на воздухе.

Гидроксиды щелочных металлов очень хорошо растворяются в воде (за исключением малорастворимого LiOH), а также в спирте.

Щелочи — очень агрессивные, едкие вещества. Они вызывают тяжелые ожоги кожи и слизистых оболочек, разъедают ткань, бумагу, кожу и др. вещества.

Щелочи — одни из самых реакционноспособных веществ, используются во многих реакциях неорганического и органического синтеза, а также в технологических процессах. Они находят широкое применение в щелочных аккумуляторах.

Подробнее о химических свойствах и способах получения щелочей см. п. 1.2.2.

Важнейшие соли натрия и калия

NaCl — *поваренная, или каменная соль.*

Пищевой продукт, консервирующее средство, сырье для получения соды Na_2CO_3, хлора, NaOH. Изотонический р-р NaCl (0,9%) используется в медицине (физиологический раствор).

NaBr — *бромид натрия.*

Применяется как седативное средство в медицине.

Na_2CO_3 — *кальцинированная сода.*

Водные растворы имеют сильнощелочную реакцию вследствие гидролиза:

$$Na_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows NaHCO_3 + \mathbf{NaOH}.$$

Получают аммиачно-хлоридным способом (метод Сольвэ):

$$NaCl + NH_3 + CO_2 + H_2O = NaHCO_3 + NH_4Cl$$

$$2NaHCO_3 \overset{T}{=} Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

Применяется для производства стекла, при получении мыла и др. моющих средств.

$NaHCO_3$ — *питьевая, или пищевая, сода.*

Водные р-ры имеют слабощелочную среду в результате гидролиза:

$$NaHCO_3 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + \mathbf{NaOH};$$

поэтому используются как лекарственное средство для понижения кислотности желудочного сока.

$NaNO_3$ — *натриевая, или чилийская, селитра.*

Применяется как удобрение; в качестве окислителя входит в состав взрывчатых смесей, ракетных топлив, пиротехнических средств.

$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ — *мирабилит, или глауберова соль.*

Применяется в медицине как слабительное средство.

$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ — *бура* (*декагидрат тетрабората натрия*).

Применяют наружно как антисептическое средство для полосканий, спринцеваний и т.д.

KCl — в природе минерал *сильвин* (*сильвинит* — $NaCl \cdot KCl$).

Используется как удобрение; применяется при производстве KOH, $KClO_3$, $KClO_4$, KNO_3 и др.

K_2CO_3 — *поташ*.

В значительных количествах содержится в растительной золе.

KNO_3 — *калийная селитра*.

Применяют как удобрение, для изготовления черного пороха (окислитель), в производстве спичек, для консервирования мясных продуктов.

$KMnO_4$ (*перманганат калия*), $K_2Cr_2O_7$ (*дихромат калия, хромпик*), $KClO_3$ (*хлорат калия, бертолетова соль*)

Сильнейшие окислители, широко используются в неорганическом и органическом синтезе.

$K_4[Fe(CN)_6]$ — *желтая кровяная соль*.

Используется как реагент для обнаружения ионов Fe^{3+}.

$K_3[Fe(CN)_6]$ — *красная кровяная соль*.

Используется как реагент для обнаружения ионов Fe^{2+}.

1.3.3. Металлы главной подгруппы II группы

Общая характеристика подгруппы

$_4Be$ $_{12}Mg$ $_{20}Ca$ $_{38}Sr$ $_{56}Ba$ $_{88}Ra$	$1s^2\mathbf{2s^2}$ $[Ne]\mathbf{3s^2}$ $[Ar]\mathbf{4s^2}$ $[Kr]\mathbf{5s^2}$ $[Xe]\mathbf{6s^2}$ $[Rn]\mathbf{7s^2}$	Групповое сходство элементов обусловлено наличием 2-х спаренных электронов на внешнем электронном слое и заключается в следующем: — постоянная валентность II — постоянная степень окисления +2 — легкость образования 2-зарядных ионов Me^{+2}.

С ростом заряда ядра и радиуса атомов свойства элементов закономерно изменяются:

— энергия ионизации $E_{ион}$ уменьшается
— сродство атомов к электрону уменьшается
— электроотрицательность уменьшается
— металлические свойства усиливаются

По важнейшим атомным характеристикам и по физико-химическим свойствам металлов и их соединений наибольшим сходством между собой обладают **Ca, Sr, Ba**, имеющие общее название — щелочноземельные металлы. Эти элементы имеют практически одинаковые значения ЭО, находятся рядом в электрохимическом ряду напряжений; химическая активность в целом от Ca к Ba возрастает незначительно; они во многих отношениях сходны со щелочными металлами.

Среди s^2-элементов резко выделяется **бериллий,** который обнаруживает более значительное сходство с алюминием (диагональное сходство).

По распространенности в природе и по практической значимости важнейшими элементами являются Ca и Mg.

В свободном состоянии в виде простых веществ все s^2-элементы — белые твердые вещества с металлическим блеском на срезе, обладающие всеми общими свойствами металлов. Лишь бериллий хрупкий и плохо поддается обработке.

Характеристические соединения

Оксиды			Гидроксиды		
формула	характер	отношение к воде	формула	характер	отношение к воде
BeO	амфотерный	н. р. не вз-ет	$Be(OH)_2$ H_2BeO_2	амфотерный	н. р.
MgO	основный	н. р. не вз-ет	$Mg(OH)_2$	слабое основание	н. р.
CaO	основные	х. р.	$Ca(OH)_2$	сильные основания	м. р.
SrO		вз-ет	$Sr(OH)_2$		р.
BaO			$Ba(OH)_2$		р.

Магний

$_{12}Mg$ [Ne]$3s^2$
A_r 24,305
Изотопы:
^{24}Mg (78,60 %)
^{25}Mg (10,11 %)
^{26}Mg (11,29 %)
ЭО 1,2
$E°$ –2,37 В

Кларк в земной коре 2,35 % по массе. В свободном виде не встречается. Является одним из самых распространенных породообразующих элементов (более 200 минералов). Основные из них:

— магнезит $MgCO_3$
— доломит $CaCO_3 \cdot MgCO_3$
— карналлит $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$
— горькая (английская) соль $MgSO_4 \cdot 7H_2O$

В виде катионов Mg^{2+} находится в природных водах (в 1 $м^3$ морской воды содержится около 1 кг Mg^{2+}). Наряду с ионами Ca^{2+} обусловливает жесткость воды.

Магний и его соединения играют важную роль в биологических процессах. В качестве комплексообразователя Mg входит в молекулы хлорофилла, а также в другие важные биокомплексы.

Магний — единственный элемент гл. подгр. II группы, применяемый в сравнительно больших количествах в металлическом состоянии (как свободный металл).

Физические свойства. В чистом виде магний — блестящий серебристо-белый металл, быстро тускнеющий на воздухе вследствие окисления. Это легкий, относительно мягкий и пластичный металл, легкоплавкий и обладающий хорошей электропроводностью. В сплавах с Al является основным конструкционным материалом в авиа-, судо- и ракетостроении.

Способы получения.

1. Электролитический (основной). Электролизу подвергают тщательно обезвоженный расплав хлорида магния:

$$MgCl_2 \xrightleftharpoons[\text{эл-з}]{\sim 800^\circ C} Mg + Cl_2\uparrow$$

2. Карботермический

$$MgO + C \xrightleftharpoons[\text{пары}]{T>2000^\circ C} Mg\uparrow + CO\uparrow$$

Химические свойства. Mg — химически активный металл, особенно в порошкообразном состоянии или в виде ленты. Во всех реакциях магний ведет себя как очень сильный восстановитель:

$$\overset{0}{Mg} - 2\bar{e} \longrightarrow Mg^{2+}.$$

Как и другие активные металлы, Mg взаимодействует с кислотами, растворами солей менее активных металлов, со многими неметаллами. Ниже приведены реакции, в которых проявляются некоторые особенности химического поведения магния.

Взаимодействие с кислородом и азотом при горении на воздухе. Реакция сопровождается выделением большого количества энергии, в т. ч. в виде света. При этом ослепительно белое пламя обогащено фотохимически активными лучами (магниевая вспышка).	Происходит одновременное образование оксида и нитрида: $2Mg + O_2 = 2MgO$ $3Mg + N_2 = Mg_3N_2$
Взаимодействие с водой. *При обычной T* Mg с водой не реагирует, так как сразу покрывается плотной пленкой н. р. $Mg(OH)_2$	1) Mg активно реагирует с *кипящей водой:* $Mg + 2H_2O \overset{T}{=} Mg(OH)_2 + H_2\uparrow$ 2) особенно активно реагирует с *водяным паром* (T > 380°C), поэтому совершенно недопустимо тушить горящий Mg водой — это может привести к взрыву. 3) Mg легко растворяется в воде *в присутствии NH_4Cl:* $Mg + 2H_2O + 2NH_4Cl =$ $= MgCl_2 + H_2\uparrow + 2NH_3{\cdot}H_2O$ Протеканию реакции способствует кислая среда, образующаяся в результате гидролиза NH_4Cl

Взаимодействие с углекислым газом и др. оксидами	Благодаря сильному сродству к кислороду Mg отнимает его у многих оксидов, например, зажженный Mg продолжает гореть в атмосфере CO_2, восстанавливая его до свободного углерода: $2Mg + CO_2 = 2MgO + C$
Взаимодействие с оксидами и солями металлов	См. «Основные способы получения металлов. Магнийтермия».
Взаимодействие с галогенопроизводными УВ (в среде безводного эфира)	$Mg + C_2H_5Cl \longrightarrow C_2H_5{-}Mg{-}Cl$ этилмагнийхлорид $Mg + C_6H_5Br \longrightarrow C_6H_5{-}Mg{-}Br$ фенилмагнийбромид Образующиеся Mg-органические соединения носят общее название **реактивов Гриньяра** и широко используются в органическом синтезе.

Важнейшие соединения магния

Физические свойства. Способы получения	Химические свойства
MgO — оксид магния (жженая магнезия, горькая земля). В природе MgO встречается в виде минерала *периклаз*. Белый, рыхлый, **тугоплавкий** порошок или кристаллическое вещество. *Способы получения:* 1) $MgCO_3 \overset{T}{=} MgO + CO_2$ 2) $Mg(OH)_2 \overset{T}{=} MgO + H_2O$ 3) $2Mg(NO_3)_2 \overset{T}{=}$ $= 2MgO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$ 4) $TiO_2 + 2Mg = 2MgO + Ti$	**Основный оксид,** практически н. р. в H_2O. Порошкообразный MgO при длительном кипячении незначительно растворяется в воде. При хранении на воздухе частично превращается в смесь $Mg(OH)_2$ и $MgCO_3$. Реагирует с кислотными оксидами и с кислотами (даже очень слабыми) $MgO + SO_3 = MgSO_4$ $MgO + H_2SO_4 = MgSO_4 + H_2O$ $MgO + 2CH_3COOH =$ $= (CH_3COO)_2Mg + H_2O$

$Mg(OH)_2$ — гидроксид магния. В природе встречается в виде минерала *бруцит*. Твердое белое вещество, н. р. в H_2O. Образуется в виде студенистого осадка при действии щелочей на растворы солей Mg^{2+}: $Mg^{2+} + 2OH^- = Mg(OH)_2\downarrow$, а также при растворении Mg в кипящей воде (см. выше).	**Нерастворимое основание.** Реагирует с кислотами с образованием средних и основных солей: $Mg(OH)_2 + 2HCl = MgCl_2 + 2H_2O$ $Mg(OH)_2 + HCl = MgOHCl + H_2O$ Растворяется в водных растворах, содержащих избыток солей аммония: $Mg(OH)_2 + 2NH_4Cl = MgCl_2 + 2NH_3 \cdot H_2O$

Кальций

$_{20}Ca$ $[Ar]4s^2$ A_r 40,08 Основные изотопы: ^{40}Ca (96,94 %) ^{44}Ca (2,09 %) ^{42}Ca (0,667 %) ЭО 1,0 E° –2,86 В	Кларк в земной коре 3,38 % по массе. В свободном виде не встречается. Один из основных породообразующих элементов; входит в состав многочисленных минералов в виде соединений: — $CaCO_3$ (мел, мрамор, известняк) — $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ (доломит) — $CaSO_4$ (ангидрит) — $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (гипс) — CaF_2 (флюорит, плавиковый шпат)

В виде катионов Ca^{2+} содержится в почвах и природных водах (обусловливая жесткость воды). Значительное количество Ca содержится в организме человека и животных. Основным минеральным компонентом костной ткани является гидроксоапатит $Ca_5(PO_4)_3OH$.

Физические свойства. В виде простого вещества кальций представляет собой серебристо-белый на свежем срезе металл. Он несколько тверже свинца, легко поддается механической обработке. В связи с чрезвычайно высокой активностью хранится в запаянных ампулах или под слоем керосина. Имеет ограниченное применение.

Способы получения.

1. Электролитический (основной) — электролиз расплава чистого и тщательно обезвоженного хлорида кальция:

$$\underset{\text{расплав}}{CaCl_2} \xrightarrow[\text{эл-з}]{\sim 800^\circ C} Ca + Cl_2\uparrow$$

2. Алюминотермический (восстановление в вакууме)

$$14CaO + 6Al \overset{T}{=} 5CaO \cdot 3Al_2O_3 + 9Ca$$

Химические свойства. Кальций — один из самых активных металлов; во всех реакциях участвует как сильный восстановитель:

$$Ca^0 - 2\bar{e} \longrightarrow Ca^{2+}$$

1. *Взаимодействие с простыми веществами-неметаллами.* Реакции протекают очень энергично (с O_2 и галогенами — воспламенение)	а) при горении на воздухе образуется преимущественно оксид; при T ~ 500° **частично** происходит реакция с азотом: $2Ca + O_2 = 2CaO$ оксид $3Ca + N_2 = Ca_3N_2$ нитрид б) $Ca + Cl_2 = CaCl_2$ хлорид в) взаимодействие с серой, фосфором, углеродом, кремнием: $Ca + S = CaS$ сульфид $3Ca + 2P = Ca_3P_2$ фосфид $Ca + 2C = CaC_2$ карбид $Ca + 2Si = CaSi_2$ силицид г) нагревание в струе H_2 сопровождается воспламенением: $Ca + H_2 \overset{T}{=} CaH_2$ гидрид
2. *Взаимодействие с водой и кислотами с выделением H_2* (кроме HF и H_3PO_4, из-за нерастворимости фторида CaF_2 и фосфата $Ca_3(PO_4)_2$).	$Ca + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2\uparrow$ $Ca + 2HCl = CaCl_2 + H_2\uparrow$ $Ca + 2CH_3COOH \longrightarrow \underset{\text{ацетат}}{(CH_3COO)_2Ca} + H_2\uparrow$ $Ca + \underset{\text{щавелевая к-та}}{H_2C_2O_4} \longrightarrow \underset{\text{оксалат}}{CaC_2O_4} + H_2\uparrow$
3. *Взаимодействие с азотной и конц. серной кислотами.*	$4Ca + 10HNO_3 \underset{\text{разб.}}{=} 4Ca(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$ $5Ca + 12HNO_3 \underset{\text{конц.}}{=} 5Ca(NO_3)_2 + N_2\uparrow + 6H_2O$ $3Ca + 4H_2SO_4 \underset{\text{конц.}}{=} 3CaSO_4 + S\downarrow + 4H_2O$

Важнейшие соединения кальция

Физические свойства. Способы получения	Химические свойства
CaO — оксид кальция (негашеная известь, жженая известь). Белое тугоплавкое вещество, очень гигроскопичное. Получают в виде рыхлого аморфного порошка прокаливанием известняка, мрамора: $CaCO_3 \overset{\sim 800°C}{\rightleftarrows} CaO + CO_2\uparrow$ Для смещения равновесия вправо углекислый газ удаляют из печей «отсасыванием». Другие способы: $Ca(OH)_2 \overset{>450°C}{=\!=\!=} CaO + H_2O$ $CaC_2O_4 \overset{T}{=} CaO + 2CO_2\uparrow$ $2Ca + O_2 = 2CaO$ **Негашеная известь применяется для освобождения газов одновременно от воды и CO_2.**	Типичный основный оксид, энергично взаимодействует с водой, образуя щелочь: $CaO + H_2O = \underset{\text{гашеная известь}}{Ca(OH)_2}$ Как основный оксид, реагирует с кислотными оксидами и кислотами: $CaO + CO_2 \overset{T}{\rightleftarrows} CaCO_3$ $CaO + SO_3 \overset{T}{=} CaSO_4$ $CaO + SiO_2 \underset{\text{сплавление}}{\overset{T}{=}} CaSiO_3$ $CaO + 2HCl = CaCl_2 + H_2O$ Практически важной реакцией является взаимодействие с коксом: $CaO + 3C \overset{T}{=} \underset{\text{карбид кальция}}{CaC_2} + CO\uparrow$
$Ca(OH)_2$ — гидроксид кальция *(гашеная известь)*. Пылеобразный аморфный порошок белого цвета (*«пушонка»*), малорастворимый в воде (~1,7 г в 1 л H_2O при 18°C). Получают растворением жженой извести в воде (гашение извести). Насыщенный раствор $Ca(OH)_2$ в воде называют *«известковой водой»*, а взвесь его в воде носит название *«известковое молоко»*. В присутствии солей щелочных металлов, и особенно NH_4Cl, растворимость $Ca(OH)_2$ увеличивается. Известковая вода — реактив для обнаружения CO_2, при пропускании которого раствор сначала мутнеет, а потом становится прозрачным (ур-я см. в правой колонке).	Гидроксид кальция — **сильное основание** (щелочь). Все растворенные молекулы практически полностью диссоциированы: $Ca(OH)_2 \longrightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$ Как сильное основание, проявляет все характерные для этого класса соединений свойства: 1) реакции с кислотными оксидами $Ca(OH)_2 + CO_2 = \underset{\text{карбонат}}{CaCO_3\downarrow} + H_2O$ (избыток) $Ca(OH)_2 + 2CO_2 = Ca(HCO_3)_2$ (избыток) гидрокарбонат 2) реакции с кислотами $Ca(OH)_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2H_2O$ 3) реакции с растворимыми солями металлов, гидроксиды которых н. р. в H_2O, например: $FeCl_2 + Ca(OH)_2 = Fe(OH)_2\downarrow + CaCl_2$

	4) взаимодействие с солями аммония: $2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \overset{T}{=}$ тв. тв. $= CaCl_2 + 2NH_3\uparrow + 2H_2O$ 5) взаимодействие с хлором (получение хлорной, или белильной извести): $2Ca(OH)_2 + 2Cl_2 =$ $= \underbrace{CaCl_2 + Ca(OCl)_2}_{CaOCl_2} + 2H_2O$
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ — дигидрат сульфата кальция (*гипс*). Используется в строительном деле; в хирургии при переломах для изготовления гипсовых повязок.	$2[CaSO_4 \cdot 2H_2O] \xrightarrow{\sim 150°C}$ $= [2CaSO_4 \cdot H_2O] + 3H_2O$ жженый гипс. алебастр При замешивании с водой жженый гипс быстро затвердевает, снова превращаясь в н. р. $CaSO_4 \cdot 2H_2O$: $[2CaSO_4 \cdot H_2O] + 3H_2O =$ $= 2[CaSO_4 \cdot 2H_2O]$

Жесткость воды и способы ее устранения

Определение жесткости	Совокупность свойств природной воды, обусловленная присутствием в ней катионов Ca^{2+} и Mg^{2+}.
Временная (карбонатная) жесткость	Обусловлена наличием в воде растворимых гидрокарбонатов Ca и Mg. Устраняется при кипячении воды: $Ca(HCO_3)_2 \overset{T}{=} CaCO_3\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O$ $Mg(HCO_3)_2 \overset{T}{=} Mg(OH)_2\downarrow + 2CO_2\uparrow$
Постоянная жесткость	Сульфаты $CaSO_4$, $MgSO_4$, хлориды $CaCl_2$, $MgCl_2$ и др. соли Ca и Mg обусловливают постоянную жесткость воды.
Общая жесткость	Общая жесткость = Временная жесткость + Постоянная жесткость

Известково-содовый способ устранения общей жесткости	Гашеная известь $Ca(OH)_2$ переводит гидрокарбонаты Ca и Mg в нерастворимые $CaCO_3$ и $Mg(OH)_2$: $Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2CaCO_3\downarrow + 2H_2O$ $Mg(HCO_3)_2 + 2Ca(OH)_2 =$ $= Mg(OH)_2\downarrow + 2CaCO_3\downarrow + 2H_2O$ Сода Na_2CO_3 переводит сульфаты и хлориды Ca и Mg в нерастворимые карбонаты, например: $CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3\downarrow + Na_2SO_4$ $MgCl_2 + Na_2CO_3 = MgCO_3\downarrow + 2NaCl$

1.3.4. Главная подгруппа III группы

Общая характеристика подгруппы

$_5B$ $1s^2\mathbf{2s^2 2p^1}$
$_{13}Al$ $[Ne]\mathbf{3s^2 3p^1}$
$_{31}Ga$ $[Ar]3d^{10}\mathbf{4s^2 4p^1}$
$_{49}In$ $[Kr]4d^{10}\mathbf{5s^2 5p^1}$
$_{81}Tl$ $[Xe]4f^{14}5d^{10}\mathbf{6s^2 6p^1}$

Групповое сходство элементов обусловлено наличием 3-х электронов на внешнем электронном слое и заключается в следующем:

— наиболее характерная валентность III (искл. Tl)

— наиболее характерная степень окисления +3

— металличный характер (искл. B)

С ростом заряда ядра многие важнейшие характеристики элементов изменяются немонотонно, в том числе и атомный радиус. Соответственно, свойства простых веществ, оксидов, гидроксидов и других соединений этих элементов имеют неоднозначный характер изменения. Особенно резко выделяется первый элемент подгруппы — бор, являющийся единственным неметаллом среди s^2p^1-элементов.

Бор проявляет диагональное сходство с элементом главной подгруппы IV группы — кремнием Si.

Алюминий — важнейший элемент подгруппы, также имеет целый ряд специфических особенностей, отличающих его от бора, с одной стороны, и от подгруппы галлия, с другой стороны.

Характеристические соединения

Оксиды			Гидроксиды		
Формула	Характер	Отношение к воде	Формула	Характер	Отношение к воде
B_2O_3	кислотный	х. р.	H_3BO_3 $H[B(OH)_4]$	слабая кислота **1-основная**	х. р.
Al_2O_3	амфотерный	н. р.	$Al(OH)_3$ H_3AlO_3 $HAlO_2$ $H[Al(OH)_4]$	амфотерный	н. р.

Ga_2O_3	амфотерный	н. р.	$Ga(OH)_3$ H_3GaO_3 $HGaO_2$	амфотерный (идеальный амфолит)	н. р.
In_2O_3	Основный со слабыми признаками амфотерности	н. р.	$In(OH)_3$	амфотерный (основные св-ва преобладают)	н. р.
Tl_2O	основный	р.	TlOH	основание (подобен щелочам)	х. р.

Алюминий

$_{13}Al$ $[Ne]\ 3s^2 3p^1$
A_r 26,982
1 стабильный изотоп ^{27}Al
ЭО 1,5
$E°$ –1,67 В

Кларк в земной коре 8,8 % по массе, самый распространенный металл. В свободном виде не встречается.

Основная форма нахождения в природе — **Al_2O_3** (в составе различных силикатов, полевых шпатов и глин). Встречается также в виде двойных солей: $KAl(SO_4)_2$, $Na_3[AlF_6]$ и др.

Физические свойства. В чистом виде алюминий — серебристо-белый металл, всегда покрыт тончайшей оксидной пленкой. Отличается высокой пластичностью, легко поддается прокату и другим видам механической обработки. По электропроводности занимает 4-е место после Cu, Ag, Au.

Способы получения.

1. Основной промышленный способ — электролиз расплава Al_2O_3 (глинозема) в криолите $3NaF \cdot AlF_3$:

$$\underset{\text{расплав}}{2Al_2O_3} \overset{T}{\underset{\text{эл-з}}{=}} 4Al + 3O_2$$

2. Электролиз расплава $AlCl_3$:

$$\underset{\text{расплав}}{2AlCl_3} \overset{T}{\underset{\text{эл-з}}{=}} 2Al + 3Cl_2$$

3. Вакуумтермический:

$$\underset{\text{расплав}}{AlCl_3} + 3K \overset{T}{=} Al + 3KCl$$

Химические свойства. Al — очень химически активный металл, однако при обычных условиях ведет себя довольно инертно — имеет высокую температуру воспламенения, со многими веществами реагирует только при высокой температуре; все реакции с участием Al проходят через первоначальный замедленный период.

Такое химическое поведение алюминия объясняется наличием на его поверхности очень тонкой, прочной, газо- и водонепроницаемой пленки Al_2O_3. При нарушении цельности этой пленки Al реагирует со многими веществами как активный восстановитель: $\overset{0}{Al} - 3\bar{e} \longrightarrow Al^{3+}$

В подавляющем большинстве соединений атомы алюминия связаны с соседними атомами **ионными связями.**

1. *Взаимодействие с кислородом и другими неметаллами* (галогенами, серой, азотом, углеродом) Наиболее активно реагирует порошкообразный Al (алюминиевая пудра).	а) $4Al + 3O_2 = 2Al_2O_3$ При обычной температуре реакция протекает только на поверхности. После нагревания до температуры воспламенения измельченный Al сгорает с высоким экзотермичным эффектом. б) $2Al + 3Cl_2 = 2AlCl_3$ хлорид $2Al + 3Br_2 = 2AlBr_3$ бромид $2Al + 3I_2 \xlongequal{H_2O} 2AlI_3$ йодид С F_2 реакции нет, т. к. в первый же момент образуется прочный поверхностный слой AlF_3. в) $2Al + 3S \xlongequal{T} Al_2S_3$ сульфид $2Al + N_2 \xlongequal{T} 2AlN$ нитрид $4Al + 3C \xlongequal{T} Al_4C_3$ карбид г) с H_2 алюминий непосредственно не соединяется.
2. *Взаимодействие с водой в присутствии щелочи.* Роль щелочи: 1) растворение оксидной пленки Al_2O_3; 2) предотвращение образования нерастворимого гидроксида $Al(OH)_3$.	$2Al + 6H_2O + 2NaOH =$ $= 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2\uparrow$ тетрагидроксоалюминат натрия В отсутствие щелочи алюминий может вытеснять H_2 из воды в следующих условиях: 1) если его поверхность амальгамировать (покрыть ртутью); 2) в вакууме или в среде инертного газа после предварительной очистки поверхности металла от оксидной пленки.
3. *Взаимодействие с «неокисляющими» кислотами* (HCl, H_2SO_4 разб. и др.) $2Al + 6H^+ \longrightarrow 2Al^{3+} + 3H_2\uparrow$	$2Al + 6HCl = 2AlCl_3 + \mathbf{3H_2}\uparrow$ $2Al + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + \mathbf{3H_2}\uparrow$
4. *Взаимодействие с очень концентрированными HNO_3 и H_2SO_4*	При обычной T реакции не протекают, т. к. происходит *пассивирование* поверхности Al, связанное с внедрением в нее атомарного или молекулярного кислорода, а также образованием его нерастворимых соединений с Al. При нагревании реакции протекают довольно активно:

	$Al + 6HNO_3 \overset{T}{=} Al(NO_3)_3 + \mathbf{3NO_2}\uparrow + 3H_2O$ (конц.) $8Al + 15H_2SO_4 \overset{T}{=}$ (конц.) $= 4Al_2(SO_4)_3 + \mathbf{3H_2S}\uparrow + 12H_2O$
5. *Взаимодействие с разбавленной HNO_3*	Реакция медленно протекает при обычной T, при нагревании — более быстро. $Al + 4HNO_3 \overset{T}{=} Al(NO_3)_3 + \mathbf{NO}\uparrow + 2H_2O$ $8Al + 30HNO_3 =$ (оч.разб.) $= 8Al(NO_3)_3 + \mathbf{3NH_4NO_3} + 9H_2O$
6. *Взаимодействие с органическими кислотами*	Реакции протекают с разбавленными уксусной и лимонной кислотами при нагревании, ускоряются в присутствии NaCl: $2Al + 6CH_3COOH \xrightarrow[NaCl]{T}$ $= 2(CH_3COO)_3Al + \mathbf{3H_2}\uparrow$
7. *Восстановление металлов из их оксидов (алюминотермия)*	$2Al + Cr_2O_3 \overset{T}{=} 2Cr + Al_2O_3$ Этим способом получают также некоторые щелочные и щелочноземельные металлы (реакции проводят в вакууме или в инертной среде).

Важнейшие соединения алюминия

Оксид алюминия Al_2O_3 (глинозем) — важнейшее соединение алюминия. В чистом виде — белое очень тугоплавкое вещество, имеет несколько модификаций, из которых наиболее устойчивы кристаллическая α-Al_2O_3 и аморфная γ-Al_2O_3.

В природе встречается в виде различных пород и минералов

Состав	Названия
Al_2O_3 Al_2O_3 с примесями $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ (n = 0,5; 1,0; 2,0)	**корунд**, наждак сапфиры, рубины, аметисты **бокситы**
Алюмосиликаты:	
а) полевые шпаты $Al_2O_3 \cdot K_2O \cdot 6SiO_2$ или $K[AlSi_3O_8]$	калиевый полевой шпат (**ортоклаз**)

$Al_2O_3 \cdot Na_2O \cdot 6SiO_2$ или $Na[AlSi_3O_8]$	натриевый полевой шпат (**альбит**)
$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ или $Ca[Al_2Si_2O_8]$	кальциевый полевой шпат (**анортит**)
$(Na,K)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	**нефелин**
б) глины $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ или $H_4Al_2Si_2O_9$	**каолин**, или каолинит (фарфоровая глина)
в) слюды $3Al_2O_3 \cdot K_2O \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$	слюда белая

Из важных свойств Al_2O_3 следует отметить следующие:

1) очень твердое вещество (уступает только алмазу и некоторым соединениям бора);
2) аморфный Al_2O_3 обладает высокой поверхностной активностью и водопоглощающим свойством — эффективный адсорбент;
3) обладает высокой каталитической активностью, особенно широко используется в органическом синтезе;
4) используется как носитель катализаторов — никеля, платины и др.

По химическим свойствам Al_2O_3 представляет собой типичный амфотерный оксид. В воде он не растворяется и с ней не взаимодействует.

I. Растворяется в кислотах и в щелочах:

1) $Al_2O_3 + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2O$

$$Al_2O_3 + 6H^+ = 2Al^{3+} + 3H_2O$$

2) $Al_2O_3 + 2NaOH + 3H_2O = 2Na[Al(OH)_4]$

$$Al_2O_3 + 2OH^- + 3H_2O = 2[Al(OH)_4]^-$$

II. Сплавляется с твердыми щелочами и оксидами металлов, образуя безводные метаалюминаты:

$$Al_2O_3 + 2KOH \overset{T}{=} 2KAlO_2 + H_2O$$

$$Al_2O_3 + MgO \overset{T}{=} Mg(AlO)_2$$

Способы получения Al_2O_3

1. Извлечение из природных бокситов.
2. Сгорание порошка Al в токе кислорода.
3. Термическое разложение $Al(OH)_3$.
4. Термическое разложение некоторых солей:

$$4Al(NO_3)_3 \overset{T}{=} 2Al_2O_3 + 12NO_2\uparrow + 3O_2\uparrow$$

$$2NH_4Al(SO_4)_2 \overset{T}{=} Al_2O_3 + 2NH_3\uparrow + 4SO_3\uparrow + H_2O$$

5. Алюминотермия, например:

$$Fe_2O_3 + 2Al \overset{T}{=} \underset{\text{искусственный корунд}}{Al_2O_3} + 2Fe$$

<u>Гидроксид алюминия $Al(OH)_3$</u> — твердое бесцветное вещество, нерастворимое в воде. Легко превращается в метагидроксид AlO(OH).

При нагревании разлагается:

$$2Al(OH)_3 \overset{T}{=} Al_2O_3 + 3H_2O$$

Полученный этим способом Al_2O_3 называется *алюмогелем*.

По химическим свойствам — типичный амфотерный гидроксид, растворяется и в кислотах, и в щелочах:

$Al(OH)_3 + 3HCl = AlCl_3 + 3H_2O$

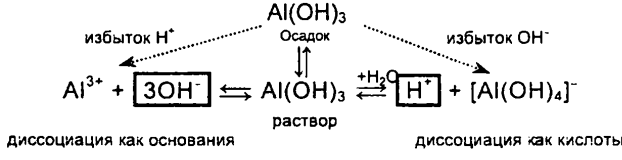
$$\boxed{Al(OH)_3 + 3H^+ = Al^{3+} + 3H_2O}$$

$Al(OH)_3 + NaOH = Na[Al(OH)_4]$ тетрагидроксоалюминат Na

$$\boxed{Al(OH)_3 + OH^- = [Al(OH)_4]^-}$$

Механизм растворения заключается в следующем.

В системе «осадок — нейтральный водный раствор» существует равновесие:



Равновесие смещается:

1) при повышении pH раствора — вправо (осадок растворяется в щелочной среде);

2) при понижении pH раствора — влево (осадок растворяется в кислой среде).

При сплавлении $Al(OH)_3$ с твердыми щелочами образуются метаалюминаты — соли метагидроксида AlO(OH), которые можно рассматривать как соли метаалюминиевой кислоты $HAlO_2$:

$Al(OH)_3 + NaOH \overset{T}{=} NaAlO_2 + 2H_2O$

Соли алюминия. Вследствие амфотерности гидроксида алюминия и возможности существования его в орто- и метаформе существуют различные типы солей. Так как $Al(OH)_3$ проявляет очень слабые кислотные и очень слабые основные свойства, все типы солей в водных растворах в сильной степени подвержены гидролизу, в результате которого образуется в конечном итоге нерастворимый $Al(OH)_3$. Присутствие в водном растворе того или иного типа солей алюминия определяется величиной pH данного раствора.

1. Соли Al^{3+} с анионами сильных кислот ($AlCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$, $Al(NO_3)_3$, $AlBr_3$). Существуют в подкисленных растворах. В нейтральной среде сильно гидролизуются. Соли Al^{3+} с анионами слабых кислот гидролизуются необратимо (подвергаются полному гидролизу).

2. Гидроксоалюминаты, содержащие алюминий в составе аниона $[Al(OH)_4]^-$. Существуют в щелочных растворах. В нейтральной среде сильно гидролизуются.

3. Метаалюминаты, содержащие алюминий в составе аниона AlO_2^-. Существуют в твердом состоянии. Распространены в природе. При растворении в воде превращаются в гидроксоалюминаты.

Взаимопревращения солей алюминия описываются схемой:

$$Al^{3+} \underset{+H^+}{\overset{+OH^-}{\rightleftarrows}} Al(OH)_3 \underset{+H^+}{\overset{+OH^-}{\rightleftarrows}} [Al(OH)_4]^- \underset{+2H_2O}{\overset{-2H_2O(T)}{\rightleftarrows}} AlO_2^-$$

Способы осаждения (получения) $Al(OH)_3$ из растворов его солей

Тип растворенной соли. Условия осаждения	Уравнения реакций
I. *Осаждение из растворов, содержащих соли Al^{3+}*:	**$Al^{3+} + 3OH^- = Al(OH)_3\downarrow$**
а) действие сильных щелочей, добавленных **без избытка**	$AlCl_3 + 3NaOH = Al(OH)_3\downarrow + 3H_2O$
б) действие водных растворов аммиака (слабое основание)	$AlCl_3 + 3NH_3 + 3H_2O =$ $= Al(OH)_3\downarrow + 3NH_4Cl$
в) действие солей очень слабых кислот, растворы которых вследствие гидролиза имеют щелочную среду (избыток OH^-)	$2AlCl_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O =$ $= 2Al(OH)_3\downarrow + 3CO_2\uparrow + 6NaCl$ $Al_2(SO_4)_3 + 3K_2S + 6H_2O =$ $= 2Al(OH)_3\downarrow + 3K_2SO_4 + 3H_2S\uparrow$
II. *Осаждение из растворов, содержащих гидроксоалюминаты:*	**$[Al(OH)_4]^- + H^+ = Al(OH)_3\downarrow + H_2O$**
а) действие сильных кислот, добавленных **без избытка**	$Na[Al(OH)_4] + HCl =$ $= Al(OH)_3\downarrow + NaCl + H_2O$ $2Na[Al(OH)_4] + H_2SO_4 =$ $= 2Al(OH)_3\downarrow + Na_2SO_4 + 2H_2O$
б) действие слабых кислот, например, пропускание CO_2	$Na[Al(OH)_4] + CO_2 =$ $= Al(OH)_3\downarrow + NaHCO_3$
III. *Осаждение в результате обратимого или необратимого гидролиза солей Al^{3+}* (усиливается при разбавлении раствора водой и при нагревании)	а) обратимый гидролиз $Al^{3+} + H_2O \rightleftarrows Al(OH)^{2+} + H^+$ $Al^{3+} + 2H_2O \rightleftarrows Al(OH)_2^+ + 2H^+$ $Al^{3+} + 3H_2O \rightleftarrows Al(OH)_3\downarrow + 3H^+$ б) необратимый гидролиз $Al_2S_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$

1.3.5. Общая характеристика металлов побочных подгрупп (d-металлов)

Положение в ПСЭ. Электронное строение атомов

Все элементы побочных подгрупп ПСЭ относятся к электронному семейству d-элементов и являются **металлами.**

Находясь только в больших периодах (IV, V, VI), d-элементы образуют **«вставные декады»** (по 10 элементов) между s- и p-элементами, поэтому имеют общее название — **переходные элементы.**

Кроме этих 30 d-элементов, имеющих стабильные изотопы, искусственно синтезированы несколько радиоактивных d-элементов, занимающих свои места в незавершенном VII периоде.

В атомах d-элементов содержится от 1 до 10 электронов на d-подуровне предвнешнего электронного слоя и 2 (или 1 в случае проскока ē) электрона на s-подуровне внешнего электронного слоя. Общая формула электронной конфигурации валентных подуровней в атомах d-элементов:

$(n-1)\,d^{1-10}ns^{2(1)}$, где n — номер периода

Сравнение d-металлов с щел. Ме и щел.-зем. Ме

В каждом большом периоде d-элементы располагаются после двух s-элементов, которые являются щелочным и щелочноземельным металлами:

Щел. Ме Щел.-зем. Ме d-Металлы →

Радиусы атомов уменьшаются

Заряды ядер атомов увеличиваются

Поэтому d-металлы являются менее активными, чем щелочные и щелочноземельные металлы.

Возможные валентности и степени окисления

В отличие от щелочных и щелочноземельных Ме, большинство d-металлов имеют переменную валентность и переменную степень окисления. Это объясняется тем, что валентными в атомах d-элементов являются не только s-электроны внешнего слоя, но и все или некоторые d-электроны предвнешнего слоя.

Для **d-металлов III-VII групп** высшая В и высшая С.О. равны номеру группы, т. е. суммарному числу ē на (n–1)d и ns-подуровнях; например у d-элементов четвертого периода:

№ группы	III	IV	V	VI	VII
Элемент	Sc	Ti	V	Cr	Mn
Эл. конф.	$3d^1 4s^2$	$3d^2 4s^2$	$3d^3 4s^2$	$3d^5 4s^1$	$3d^5 4s^2$
Высшая В	III	IV	V	VI	VII
Высшая с. о.	+3	+4	+5	+6	+7

Для **d-металлов VIII группы** высшая В и высшая с.о., как правило, меньше суммарного числа ē на (n – 1)d и ns-подуровнях; например:

№ группы	VIII		
Элемент	Fe	Co	Ni
Эл. конф.	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$
Высшая В	VI	III	III
Высшая с. о.	+6	+3	+3

d-Металлы II группы, атомы которых имеют завершенную структуру d-подуровня $(n-1)d^{10}$, проявляют в своих соединениях постоянную В = II и постоянную с.о. = +2.

Наиболее характерными валентностями и степенями окисления для **d-металлов I группы** являются: Cu — II и +2; Ag — I и +1; Au — III и +3.

Способность к комплексообразованию

Важной особенностью атомов d-металлов является наличие свободных орбиталей (на (n – 1)d-, ns- и np-подуровнях), что позволяет им образовывать донорно-акцепторные (координационные) связи с различными донорами неподеленных электронных пар (молекулы NH_3, H_2O, ионы OH^-, CN^- и др.).

Вследствие этого d-металлы образуют многочисленные и разнообразные комплексные соединения; например:

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$, $K_4[Fe(CN)_6]$,

$Na_2[Zn(OH)_4]$, $[Cr(H_2O)_6](NO_3)_3$

Окислительно-восстановительные свойства d-металлов и их соединений

В **свободном состоянии** d-металлы (как и вообще все металлы) являются восстановителями. Восстановительная активность различных d-металлов изменяется в широких пределах: среди них есть металлы средней активности, находящиеся в ряду напряжений до водорода (Fe, Cr, Zn, Mn и др.); малоактивные металлы (Cu, Hg и др.) и благородные металлы (Au, Pt и др.), располагающиеся в ряду напряжений после водорода.

Соединения d-элементов могут выполнять как восстановительные, так и окислительные функции. Соединения с невысокими степенями окисления являются восстановителями, а соединения с высокими степенями окисления — окислителями; например:

$\overset{+2}{Mn}SO_4$, $\overset{+2}{Fe}Cl_2$, $\overset{+2}{Cr}Cl_2$ — *восстановители*

$K\overset{+7}{Mn}O_4$, $K_2\overset{+6}{Fe}O_4$, $K_2\overset{+6}{Cr}_2O_7$ — *сильные окислители*

Кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов d-металлов	При увеличении степени окисления металла основный характер оксидов и гидроксидов ослабляется, а кислотный характер — усиливается:						
	$^{+1}Me_2O$	^{+2}MeO	$^{+3}Me_2O_3$	$^{+4}MeO_2$	$^{+5}Me_2O_5$	$^{+6}MeO_3$	$^{+7}Me_2O_7$
	$MeOH$	$Me(OH)_2$	$Me(OH)_3$ H_3MeO_3 $(HMeO_2)$	$Me(OH)_4$ H_4MeO_4 (H_2MeO_3)	$HMeO_3$ или H_3MeO_4	H_2MeO_4 или $H_2Me_2O_7$	$HMeO_4$
	основные свойства		*амфотерные свойства*		*кислотные свойства*		

1.3.6. Железо и его соединения

$_{26}Fe$ $[Ar]3d^6 4s^2$
Изотопы:
^{56}Fe (91,68 %)
^{54}Fe (5,84 %)
^{57}Fe (2,17 %) и др.
ЭО 1,8
$E°_{Fe/Fe^{2+}}$ –0,44 В
$E°_{Fe/Fe^{3+}}$ –0,04 В

Кларк в земной коре 4,65 % по массе (4-е место по распространенности среди элементов, 2-е — среди металлов). В свободном виде почти не встречается. Основные формы рудоносных минералов — оксиды и сульфиды:

магнетит Fe_3O_4
гематит Fe_2O_3
пирротин FeS
пирит FeS_2 (*железный колчедан*)

В организме человека содержится около 5 г железа, бóльшая часть его (~70%) входит в состав гемоглобина крови.

В свободном состоянии железо — серебристо-белый металл с сероватым оттенком. Чистое железо пластично, обладает ферромагнитными свойствами. На практике обычно используются сплавы железа — чугуны и стали.

Fe — самый главный и самый распространенный элемент из девяти d-металлов побочной подгруппы VIII группы. Вместе с кобальтом и никелем образует «семейство железа».

При образовании соединений с другими элементами чаще использует 2 или 3 электрона (В = II, III).

Железо, как и почти все d-элементы VIII группы, не проявляет высшую валентность, равную номеру группы. Его максимальная валентность достигает VI и проявляется крайне редко.

Наиболее характерны соединения, в которых атомы Fe находятся в степенях окисления **+2** и **+3**.

Некоторые важнейшие соединения железа

	^{+2}Fe	^{+3}Fe		^{+6}Fe
Оксиды	**FeO** основный	**Fe_2O_3** основный со слабыми признаками амфотерности		**FeO_3** — не выделен
Гидроксиды	**$Fe(OH)_2$** слабое основание	**$Fe(OH)_3 \longleftrightarrow HFeO_2 + H_2O$** амфотерный гидроксид		H_2FeO_4 кислота, в свободном состоянии не выделена
Соли	$FeCl_2$, $FeSO_4$, $Fe(NO_3)_2$ и др.	*Тип I* $FeCl_3$,	*Тип II* $KFeO_2$,	K_2FeO_4, $BaFeO_4$, $SrFeO_4$ ферраты (VI)

Способы получения железа

1. Техническое железо (в сплаве с углеродом и другими примесями) получают карботермическим восстановлением его природных соединений по схеме:

$$Fe_2O_3 \xrightarrow[450–500°C]{C(CO)} Fe_3O_4 \xrightarrow[500—600°C]{C(CO)} FeO \xrightarrow[700—800°C]{C(CO)} Fe$$

Восстановление происходит постепенно, в 3 стадии:

1) $3Fe_2O_3 + CO = 2Fe_3O_4 + CO_2$
2) $Fe_3O_4 + CO = 3FeO + CO_2$
3) $FeO + CO = Fe + CO_2$

Образующийся в результате этого процесса *чугун* содержит более 2% углерода. В дальнейшем из чугуна получают *стали* – сплавы железа, содержащие менее 1,5 % углерода.

2. Очень чистое железо получают одним из способов:
   а) разложение пентакарбонила Fe
   $$Fe(CO)_5 \overset{T}{=} Fe + 5CO$$
   б) восстановление водородом чистого FeO
   $$FeO + H_2 \overset{T}{=} Fe + H_2O$$
   в) электролиз водных растворов солей Fe^{2+}
   $$\underset{\text{оксалат железа (II)}}{FeC_2O_4} \overset{\text{эл-з}}{=\!=} Fe + 2CO_2\uparrow$$

Химические свойства

Fe — металл средней активности, проявляет общие свойства, характерные для металлов.

Уникальной особенностью является способность к «ржавлению» во влажном воздухе:

$$4Fe + 6H_2O + 3O_2 = 4Fe(OH)_3^*$$

В отсутствие влаги с сухим воздухом железо начинает заметно реагировать лишь при T > 150°C; при прокаливании образуется «железная окалина» Fe_3O_4: $3Fe + 2O_2 = Fe_3O_4$

В воде в отсутствие кислорода железо не растворяется. При очень высокой температуре Fe реагирует с водяным паром, вытесняя из молекул воды водород:

$$3Fe + 4H_2O\ (г) \overset{T}{=} 4H_2\uparrow + Fe_3O_4$$

---

* Процесс ржавления по своему механизму является электрохимической коррозией. Продукт ржавления представлен в упрощенном виде. На самом деле образуется рыхлый слой смеси оксидов и гидроксидов переменного состава. В отличие от пленки Al_2O_3, этот слой не предохраняет железо от дальнейшего разрушения.

Из других химических реакций с участием железа следует отметить:	
1. *Взаимодействие с галогенами и серой при высокой температуре.*	$2Fe + 3Cl_2 = 2FeCl_3$ $2Fe + 3F_2 = 2FeF_3$ $2Fe + 3Br_2 = 2FeBr_3$ $Fe + I_2 = \mathbf{FeI_2}$ $Fe + S = FeS$ } Образуются соединения, в которых преобладает ионный тип связи.
2. *Взаимодействие с фосфором, углеродом, кремнием* (С N_2 и H_2 железо непосредственно не соединяется, но растворяет их).	$Fe + P \longrightarrow Fe_xP_y$ $Fe + C \longrightarrow Fe_xC_y$ $Fe + Si \longrightarrow Fe_xSi_y$ } Образуются вещества переменного состава, т. н. бертоллиды (в соединениях преобладает ковалентный характер связи)
3. *Взаимодействие с «неокисляющими» кислотами* (HCl, H_2SO_4 разб.) $Fe^\circ + 2H^+ \longrightarrow Fe^{2+} + H_2\uparrow$	Поскольку Fe располагается в ряду активности левее водорода ($E^\circ_{Fe/Fe^{2+}} = -0{,}44$В), оно способно вытеснять H_2 из обычных кислот. $Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2\uparrow$ $Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2\uparrow$
4. *Взаимодействие с «окисляющими» кислотами* (HNO_3, H_2SO_4 конц.) $\boxed{\overset{0}{Fe} - 3\bar{e} \longrightarrow \overset{+3}{Fe}}$	Концентрированные H_2SO_4 и HNO_3 «пассивируют» железо, поэтому при обычной температуре металл в них не растворяется. При сильном нагревании происходит медленное растворение (без выделения H_2). В разб. HNO_3 железо растворяется, переходит в раствор в виде катионов $\boxed{Fe^{3+}}$, а анион кислоты восстанавливается до NO*: $Fe + 4HNO_3 = Fe(NO_3)_3 + NO\uparrow + 2H_2O$ Очень хорошо растворяется в смеси HCl + HNO_3
5. *Отношение к щелочам*	В водных растворах щелочей Fe не растворяется. С расплавленными щелочами реагирует только при очень высоких Т.
6. *Взаимодействие с солями менее активных металлов*	$Fe + CuSO_4 = FeSO_4 + Cu$ $Fe^\circ + Cu^{2+} = Fe^{2+} + Cu^\circ$
7. *Взаимодействие с газообразным монооксидом углерода*	$Fe + 5CO\ (г) \xrightarrow[P]{200^\circ C} \overset{0}{Fe}(CO)_5$ порошок — пентакарбонил железа

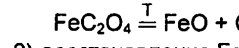
* В очень разбавленной HNO_3 реакция протекает иначе (см. ниже).

Соединения Fe(II)

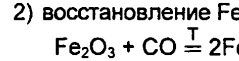
FeO — оксид Fe(II). Тугоплавкий черный пирофорный порошок, н. р. в H_2O.

Способы получения:

1) разложение некоторых солей и гидроксида Fe(II) в атмосфере N_2:

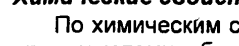


$$Fe(OH)_2 \overset{T}{=} FeO + H_2O\uparrow$$



$$FeC_2O_4 \overset{T}{=} FeO + CO_2\uparrow + CO\uparrow$$

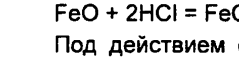
2) восстановление Fe_2O_3 угарным газом или водородом:



$$Fe_2O_3 + CO \overset{T}{=} 2FeO + CO_2$$

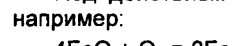
Химические свойства

По химическим свойствам FeO — основный оксид. Взаимодействует с кислотами, образуя соли:

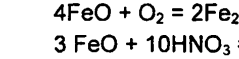


$$FeO + 2HCl = FeCl_2 + H_2O.$$

Под действием окислителей легко переходит в соединения Fe^{3+}, например:



$$4FeO + O_2 = 2Fe_2O_3$$



$$3\,FeO + 10HNO_3 = 3Fe(NO_3)_3 + NO + 5H_2O$$

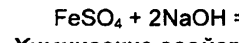
$Fe(OH)_2$ — гидроксид Fe(II) — твердое вещество белого цвета, н. р. в H_2O.

Получают в виде гелеобразного осадка при действии щелочей на соли Fe^{2+}:

$$FeSO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + Fe(OH)_2\downarrow$$

Химические свойства

По химическим свойствам — слабое основание, легко реагирует с кислотами и не реагирует со щелочами. $Fe(OH)_2$ — неустойчивое вещество: при нагревании без доступа воздуха разлагается, а на воздухе самопроизвольно окисляется:



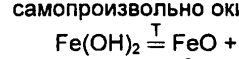
$$Fe(OH)_2 \overset{T}{=} FeO + H_2O$$

$$\underset{\text{бледно-зеленый}}{4Fe(OH)_2} + \underset{\text{отс.}}{O_2} + 2H_2O = \underset{\text{бурый}}{4Fe(OH)_3}$$

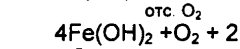
Соли Fe(II).

Наиболее практически важными являются: $FeSO_4$, $FeCl_2$, $Fe(NO_3)_2$, FeS, FeS_2.

Характерно образование комплексных и двойных солей с солями щелочных металлов и аммония:

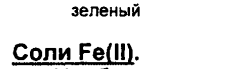


$$Fe(CN)_2 + 4KCN = K_4[Fe(CN)_6]$$ желтая кровяная соль



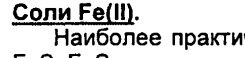
$$FeCl_2 + 2KCl = K_2[FeCl_4]$$

Соль Мора



$$(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$$

Железный купорос

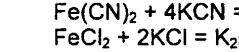


$$FeSO_4 \cdot 7H_2O$$

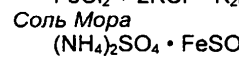
Гидратированный ион Fe^{2+} имеет бледно-зеленую окраску.

Способы получения

1. Fe + неметалл (S, I_2)



$$Fe + S \overset{T}{=} FeS$$



$$Fe + I_2 \overset{T}{=} FeI_2$$

2. Fe + кислота

$Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2\uparrow$

3. Fe + HNO_3 (оч. разб.).

$8Fe + 20HNO_3 = 8Fe(NO_3)_2 + 2NH_4NO_3 + 6H_2O$

4. Обменные реакции:

$FeSO_4 + Na_2S = FeS^*\downarrow + Na_2SO_4$

Химические свойства

I. Растворимые соли Fe^{2+} в водных растворах подвергаются гидролизу с образованием кислой среды:

$Fe^{2+} + H_2O \rightleftarrows FeOH^+ + H^+$

II. Проявляют общие свойства типичных солей (ионно-обменные взаимодействия):

$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S\uparrow$

$FeCl_2 + 2NaOH = Fe(OH)_2\downarrow + 2NaCl$

$FeSO_4 + BaCl_2 = FeCl_2 + BaSO_4\downarrow$

III. Легко окисляются сильными окислителями

$Fe^{2+} \xrightarrow{-\bar{e}} Fe^{3+}$:

$10\overset{+2}{Fe}SO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5\overset{+3}{Fe}_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O$

IV. Качественные реакции для обнаружения катионов Fe^{2+}:

а) $3Fe^{2+} + 2[Fe(CN)_6]^{3-} = Fe_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow$

красная кровяная соль — турнбулева синь (темно-синий осадок)

б) под действием щелочи выпадает бледно-зеленый осадок $Fe(OH)_2$, который на воздухе постепенно зеленеет, а затем превращается в бурый $Fe(OH)_3$.

Соединения Fe(III)

<u>Fe_2O_3 — оксид железа (III)</u>

Красно-бурый порошок, н. р. в H_2O. В природе — «красный железняк».

Способы получения:

1) разложение гидроксида железа (III)

$2Fe(OH)_3 \overset{T}{=} Fe_2O_3 + 3H_2O$

2) обжиг пирита

$4FeS_2 + 11O_2 \overset{T}{=} 8SO_2 + 2Fe_2O_3$

3) разложение нитрата

$4Fe(NO_3)_3 \overset{T}{=} 2Fe_2O_3 + 12NO_2\uparrow + 3O_2\uparrow$

Химические свойства

Fe_2O_3 — основный оксид с признаками амфотерности.

I. *Основные свойства* проявляются в способности реагировать с кислотами:

$$\boxed{Fe_2O_3 + 6H^+ = 2Fe^{3+} + 3H_2O}$$

*** Сульфид железа FeS не образуется при пропускании H_2S в водный раствор соли Fe^{2+}, так как растворим в образующейся кислоте:**

$FeCl_2 + H_2S \rightleftarrows FeS + 2HCl$

обратимая реакция

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

$Fe_2O_3 + 6HNO_3 = 2Fe(NO_3)_3 + 3H_2O$

II. *Слабокислотные свойства.* В водных растворах щелочей Fe_2O_3 не растворяется, но при сплавлении с твердыми оксидами, щелочами и карбонатами происходит образование *ферритов:*

$Fe_2O_3 + CaO \overset{T}{=} Ca(FeO_2)_2$

$Fe_2O_3 + 2NaOH \overset{T}{=} 2NaFeO_2 + H_2O$

$Fe_2O_3 + MgCO_3 \overset{T}{=} Mg(FeO_2)_2 + CO_2\uparrow$

III. Fe_2O_3 — исходное сырье для получения железа в металлургии:

$Fe_2O_3 + 3C = 2Fe + 3CO$ или $Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2$

$Fe(OH)_3$ — гидроксид железа (III)

Способы получения:

Получают при действии щелочей на растворимые соли Fe^{3+}:

$FeCl_3 + 3NaOH = Fe(OH)_3\downarrow + 3NaCl$

В момент получения $Fe(OH)_3$ — красно-бурый слизисто-аморфный осадок.

Гидроксид Fe(III) образуется также при окислении на влажном воздухе Fe и $Fe(OH)_2$:

$4Fe + 6H_2O + 3O_2 = 4Fe(OH)_3$

$4Fe(OH)_2 + 2H_2O + O_2 = 4Fe(OH)_3$

Гидроксид Fe(III) является конечным продуктом гидролиза солей Fe^{3+} (см. ниже).

Химические свойства

$Fe(OH)_3$ — очень слабое основание (намного слабее, чем $Fe(OH)_2$). Проявляет заметные кислотные свойства. Таким образом, $Fe(OH)_3$ имеет амфотерный характер:

1) реакции с *кислотами* протекают легко:

   $Fe(OH)_3 + 3HCl = FeCl_3 + 3H_2O$;

2) свежий осадок $Fe(OH)_3$ растворяется в *горячих конц. растворах KOH или NaOH* с образованием гидроксокомплексов:

   $Fe(OH)_3 + 3KOH = K_3[Fe(OH)_6]$

В щелочном растворе $Fe(OH)_3$ может быть окислен до ферратов (солей не выделенной в свободном состоянии железной кислоты H_2FeO_4):

$2Fe(OH)_3 + 10KOH + 3Br_2 = 2K_2FeO_4 + 6KBr + 8H_2O$

Соли Fe^{3+}

Наиболее практически важными являются:

$Fe_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $Fe(NO_3)_3$, $Fe(SCN)_3$, $K_3[Fe(CN)_6]$.

Характерно образование двойных солей — *железных квасцов:*

$(NH_4)Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$

$KFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$

Соли Fe^{3+} часто имеют окраску как в твердом состоянии, так и в водном растворе. Это объясняется наличием гидратированных форм или продуктов гидролиза.

Способы получения

1. **Fe + неметалл**

$2Fe + 3Cl_2 = 2FeCl_3$

2. **Fe + кислота**

$Fe + 4HNO_3 = Fe(NO_3)_3 + NO\uparrow + 2H_2O$

разб.

3. **Fe_2O_3 + кислота**

$Fe_2O_3 + 3H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$

4. **$Fe(OH)_3$ + кислота**

$Fe(OH)_3 + 3HCl = FeCl_3 + 3H_2O$

5. **Соли $Fe^{2+} \xrightarrow{\text{окисление}}$ соли Fe^{3+}**

$2FeCl_2 + Cl_2 = 2FeCl_3$

$2FeSO_4 + H_2O_2 + H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O$

Химические свойства

I. Все растворимые соли Fe^{3+} в водных растворах сильно гидролизованы:

$Fe^{3+} + H_2O \rightleftarrows FeOH^{2+} + H^+$

$FeOH^{2+} + H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_2^+ + H^+$

$Fe(OH)_2^+ + H_2O \rightleftarrows Fe(OH_3)\downarrow + H^+$

Водные растворы солей Fe^{3+} имеют сильнокислую реакцию.

Соли Fe^{3+} с анионами слабых кислот подвергаются необратимому гидролизу.

II. В реакциях с сильными восстановителями соли Fe^{3+} проявляют *окислительную активность:*

$2FeCl_3 + 2KI = 2FeCl_2 + I_2\downarrow + 2KCl$

$Fe_2(SO_4)_3 + H_2S = 2FeSO_4 + S\downarrow + H_2SO_4$

III. При действии щелочей и водных растворов аммиака на растворы солей Fe^{3+} образуется осадок:

$Fe^{3+} + 3OH^- = Fe(OH)_3\downarrow$

IV. При нагревании многие соли разлагаются:

$2FeCl_3 \xlongequal{T>500^oC} 2FeCl_2 + Cl_2\uparrow$

$Fe_2(SO_4)_3 \xlongequal{T>500^oC} Fe_2O_3 + 3SO_3\uparrow$

$4Fe(NO_3)_3 = 2Fe_2O_3 + 12NO_2 + 3O_2\uparrow$

V. Качественные реакции для обнаружения катионов Fe^{3+}:

а) $4Fe^{3+} + 3[Fe(CN)_6]^{4-} \longrightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow$

желтая кровяная соль — берлинская лазурь (темно-синий осадок)

б) $Fe^{3+} + 3SCN^- \leftrightarrows Fe(SCN)_3$

роданид Fe(III)

(р-р кроваво-красного цвета)

1.3.7. Хром и его соединения

$_{24}Cr$ $[Ar]3d^5 4s^1$
Изотопы:
^{50}Cr (4,35 %)
^{52}Cr (83,79 %)
^{53}Cr (9,50 %)
^{54}Cr (2,36 %)
ЭО 1,6
$E°_{Cr°/Cr^{3+}}$ –0,74 В

Кларк в земной коре $3{,}5 \cdot 10^{-2}$ % по массе. Основная хромовая руда — $FeO \cdot Cr_2O_3$ (*хромистый железняк*). Был открыт в составе руды $PbCrO_4$ (крокоит). Хром в переводе с греч. означает «цвет, краска» (многие природные и синтетические соединения Cr имеют яркую разнообразную окраску).

Чистый хром — очень твердый тугоплавкий металл голубовато-серебристого цвета. Имеет самую большую твердость из всех применяемых в промышленности металлов. Т. пл. 1890°С, плотность 7,19 г/см^3.

При образовании соединений с другими элементами хром может использовать от 1 до 6 валентных электронов. Наибольшую устойчивость и практическую значимость имеют соединения, в которых атомы Cr находятся в степенях окисления **+2, +3, +6.**

С повышением степени окисления атомов Cr в оксидах и гидроксидах их основный характер ослабевает, а кислотный — усиливается. В этом же направлении происходит замена восстановительной активности на окислительную.

Некоторые важнейшие соединения хрома

	Cr^{+2}	Cr^{+3}		Cr^{+6}	
Оксиды	CrO основный	Cr_2O_3 амфотерный		CrO_3 кислотный	
Гидроксиды	$Cr(OH)_2$ слабое основание	$Cr(OH)_3 \longleftrightarrow$ $\longleftrightarrow HCrO_2 + H_2O$ амфотерный гидроксид		$2H_2CrO_4 \rightleftarrows H_2Cr_2O_7 + H_2O$ сильные кислоты	
Соли	$CrCl_2$, $CrSO_4$, $Cr(NO_3)_2$, CrS	*Тип I* $CrCl_3$, $Cr(NO_3)_3$, $Cr_2(SO_4)_3$	*Тип II* $KCrO_2$, $Ca(CrO_2)_2$, $Fe(CrO_2)_2$ хромиты	хроматы K_2CrO_4, Na_2CrO_4, $BaCrO_4$, $PbCrO_4$	дихроматы $K_2Cr_2O_7$, $Na_2Cr_2O_7$, $(NH_4)_2Cr_2O_7$
Окисл.-восст. функция	Сильные восстановители	Окислители и восстановители		Сильные окислители	

Способы получения хрома

1. Алюминотермический: $Cr_2O_3 + 2Al \xlongequal{T \sim 600°C} Al_2O_3 + \mathbf{2Cr}$
2. Силикотермический: $2Cr_2O_3 + 3Si \xlongequal{T} 3SiO_2 + \mathbf{4Cr}$
3. Электролитический: $2CrCl_3 \xlongequal[\text{расплав}]{\text{эл-з}} \mathbf{2Cr} + 3Cl_2\uparrow$

3. Зак. 391

Химические свойства хрома

Поверхностная оксидная пленка является причиной инертности хрома при обычной температуре, благодаря чему этот металл не подвергается атмосферной коррозии (в отличие от железа).	
При нагревании хром проявляет свойства довольно активного металла, что соответствует его положению в электрохимическом ряду напряжений.	
1. *Взаимодействие с O_2* Тонкоизмельченный хром интенсивно горит в токе кислорода. На воздухе реакция с O_2 происходит лишь на поверхности металла.	$4Cr + 3O_2 \overset{T}{=} 2Cr_2O_3$ При осторожном окислении амальгамированного хрома образуется низший оксид CrO.
2. *Взаимодействие с другими неметаллами* (Cr не взаимодействует с H_2, но поглощает его в больших количествах)	$2Cr + 3Cl_2 \overset{T}{=} 2CrCl_3$ $Cr + S \overset{T}{=} CrS$ — ионные соединения $2Cr + N_2 \overset{T\sim1000^oC}{=\!=} 2CrN$ $Cr + C \xrightarrow{T} Cr_xC_y$ — ковалентные тугоплавкие инертные в-ва, по твердости сравнимы с алмазом
3. *Взаимодействие с разбавленными растворами HCl и H_2SO_4*	$Cr + 2HCl = CrCl_2 + H_2\uparrow$ $Cr + H_2SO_4 = CrSO_4 + H_2\uparrow$
4. *Действие концентрированных HNO_3, H_2SO_4 и «царской водки» на хром.* Эти кислоты не растворяют хром при обычной температуре, они переводят его в «пассивное» состояние.	Пассивацию можно частично снять сильным нагреванием, после чего хром начинает очень медленно растворяться в кипящих конц. HNO_3, H_2SO_4, «царской водке». $Cr + 6HNO_3 \overset{T}{=} Cr(NO_3)_3 + 3NO_2\uparrow + 3H_2O$ $2Cr + 6H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3SO_2\uparrow + 6H_2O$
5. *Вытеснение малоактивных Me из водных р-ров солей.*	$Cr + CuSO_4 = CrSO_4 + Cu$ $Cr + Pb(NO_3)_2 = Cr(NO_3)_2 + Pb$
6. *Взаимодействие с солями, разлагающимися с образованием кислорода.*	$2Cr + KClO_3 \overset{T}{=} Cr_2O_3 + KCl$ $2Cr + 3NaNO_3 \overset{T}{=} Cr_2O_3 + 3NaNO_2$

Соединения Cr (II)

<u>CrO — оксид хрома (II)</u>.

Твердое черное вещество, н. р. в H_2O.

Способы получения:

1) медленное окисление хрома, растворенного в ртути

   $2Cr + O_2 = 2CrO$

2) обезвоживание $Cr(OH)_2$ в восстановительной атмосфере:

   $Cr(OH)_2 \overset{T}{=} CrO + H_2O$

Химические свойства

1. CrO — неустойчивое вещество, легко окисляется при небольшом нагревании до Cr_2O_3; при более высоких T диспропорционирует:

   $3CrO \xrightarrow{700^oC} Cr + Cr_2O_3$

2. **CrO — типичный основный оксид,** проявляет характерные для этого класса свойства. Реакции необходимо проводить в восстановительной среде.

<u>$Cr(OH)_2$ — гидроксид хрома (II)</u>, твердое желтое вещество, н. р. в H_2O.

Получают обменными реакциями из солей Cr^{2+}:

$CrCl_2 + 2NaOH = Cr(OH)_2\downarrow + 2NaCl$

Химические свойства

Неустойчивое вещество, разлагается при нагревании; на воздухе быстро окисляется с образованием зеленого гидроксида хрома (III):

$4\underset{\text{желтый}}{Cr(OH)_2} + O_2 + 2H_2O = 4\underset{\text{зеленый}}{Cr(OH)_3}$

<u>Соли Cr^{2+}</u>. Наиболее важные: $CrCl_2$, $CrSO_4$, $(CH_3COO)_2Cr$. Гидратированный ион Cr^{2+} имеет бледно-голубую окраску.

Способы получения:

1) Cr + неметалл (S, Hal_2)

2) $Cr + 2HCl(r) = CrCl_2 + H_2\uparrow$

3) восстановление солей Cr^{3+}:

   $2CrCl_3 + H_2 = 2CrCl_2 + 2HCl$

Химические свойства

Соли Cr^{2+} — *сильные восстановители,* так как очень легко окисляются до солей Cr^{3+}

$4CrCl_2 + 4HCl + O_2 = 4CrCl_3 + 2H_2O$

Раствор $CrSO_4$ в разбавленной H_2SO_4 — превосходный поглотитель кислорода:

$4CrSO_4 + O_2 + 2H_2SO_4 = 2Cr_2(SO_4)_3 + 2H_2O$

С аммиаком соли Cr^{2+} образуют комплексные соли — *аммиакаты:*

$CrCl_2 + 6NH_3 = [Cr(NH_3)_6]Cl_2$

Для Cr^{2+} характерно образование двойных сульфатов, например: $K_2Cr(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$

Соединения Cr (III)

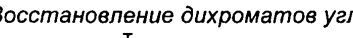
<u>Cr_2O_3 — оксид хрома (III)</u>, важнейшее природное соединение хрома. Cr_2O_3, полученный химическими методами, представляет собой темно-зеленый порошок.

Способы получения

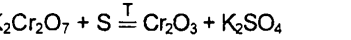
1. *Синтез из простых веществ:*

   $4Cr + 3O_2 \overset{T}{=} 2Cr_2O_3$

2. *Термическое разложение гидроксида хрома (III) или дихромата аммония:*

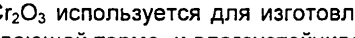


$$2Cr(OH)_3 \overset{T}{=} Cr_2O_3 + 3H_2O$$



$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \overset{T}{=} Cr_2O_3 + N_2\uparrow + 4H_2O$$

3. *Восстановление дихроматов углеродом или серой:*



$$K_2Cr_2O_7 + S \overset{T}{=} Cr_2O_3 + K_2SO_4$$

Cr_2O_3 используется для изготовления краски «хромовая зеленая», обладающей термо- и влагоустойчивостью.

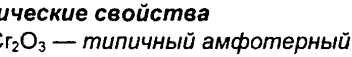
Химические свойства

Cr_2O_3 — *типичный амфотерный оксид.*

В порошкообразном виде реагирует с сильными кислотами и сильными щелочами, в кристаллическом виде — химически инертное вещество.

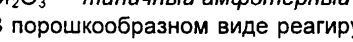
К наиболее практически важным реакциям относятся следующие:

1. Восстановление с целью получения металлического хрома:



$$Cr_2O_3 + 2Al \overset{T}{=} 2Cr + Al_2O_3$$

2. Сплавление с оксидами и карбонатами активных металлов:

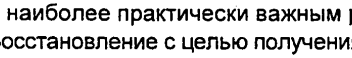


$$Cr_2O_3 + MgO \overset{T}{=} Mg(CrO_2)_2$$

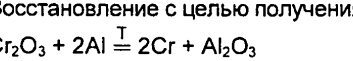
$$Cr_2O_3 + Na_2CO_3 \overset{T}{=} 2NaCrO_2 + CO_2\uparrow$$

Образующиеся метахромиты являются производными *метахромистой кислоты* $HCrO_2$.

3. Получение хлорида хрома (III):



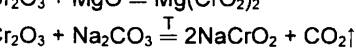
$$Cr_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = 2CrCl_3 + 3CO\uparrow$$



$$Cr_2O_3 + 3CCl_4 = 2CrCl_3 + 3COCl_2$$

<u>$Cr(OH)_3$ — гидроксид хрома (III)</u>.

Образуется в виде синевато-серого осадка при действии щелочей на соли Cr^{3+}:



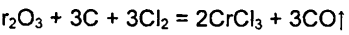
$$CrCl_3 + 3NaOH = Cr(OH)_3\downarrow + 3NaCl$$

Практически нерастворимый в воде гидроксид может существовать в виде *коллоидных растворов.*

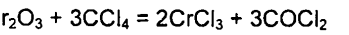
В твердом состоянии гидроксид хрома (III) имеет переменный состав $Cr_2O_3 \cdot nH_2O$. Теряя молекулу воды, $Cr(OH)_3$ превращается в *метагидроксид* $CrO(OH)$.

Химические свойства

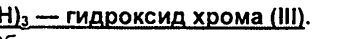
$Cr(OH)_3$ — *амфотерный гидроксид,* способный растворяться как в кислотах, так и в щелочах:



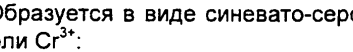
$$Cr(OH)_3 + 3HCl = CrCl_3 + 3H_2O$$



$$\mathbf{Cr(OH)_3 + 3H^+ = Cr^{3+} + 3H_2O}$$



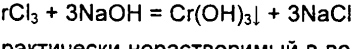
$$Cr(OH)_3 + 3NaOH = Na_3[Cr(OH)_6]$$



$$\mathbf{Cr(OH)_3 + 3OH^- = [Cr(OH)_6]^{3-}}$$

гексагидроксохромит-анион

При сплавлении с твердыми щелочами образуются метахромиты:



$$\underset{\text{тв.}}{Cr(OH)_3} + \underset{\text{тв.}}{NaOH} \overset{T}{=} NaCrO_2 + 2H_2O$$

Соли Cr^{3+}.

Растворением осадка $Cr(OH)_3$ в кислотах получают нитрат $Cr(NO_3)_3$, хлорид $CrCl_3$, сульфат $Cr_2(SO_4)_3$ и другие соли. В твердом состоянии чаще всего содержат в составе молекул кристаллизационную воду, от количества которой зависит окраска соли.

Самой распространенной является двойная соль $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ — *хромокалиевые квасцы* (сине-фиолетовые кристаллы).

Хромиты, или хроматы (III) — соли, содержащие Cr^{3+} в составе аниона. Безводные хромиты получают сплавлением Cr_2O_3 с оксидами двухвалентных металлов:

$$Cr_2O_3 + MeO = \underset{\text{метахромиты}}{Me(CrO_2)_2}$$

В водных растворах хромиты существуют в виде гидроксокомплексов.

Химические свойства

К наиболее характерным свойствам солей Cr (III) относятся следующие:

1. Осаждение катиона Cr^{3+} под действием щелочей:

   $$Cr^{3+} + 3OH^- = Cr(OH)_3\downarrow$$

   Характерный цвет осадка и его способность растворяться в избытке щелочи используется для отличия ионов Cr^{3+} от других катионов.

2. Легкая гидролизуемость в водных растворах, обусловливающая сильнокислый характер среды:

   $$Cr^{3+} + H_2O \rightleftarrows CrOH^{2+} + H^+$$

   Соли Cr (III) с анионами слабых и летучих кислот в водных растворах не существуют, так как подвергаются необратимому гидролизу, например:

   $$Cr_2S_3 + 6H_2O = 2Cr(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$$

3. Окислительно-восстановительная активность:

   а) соли Cr(III) $\xrightarrow{\text{окислитель}}$ соли Cr(VI)

   см. «Получение солей Cr(VI)»

   б) соли Cr(III) $\xrightarrow{\text{восстановитель}}$ соли Cr(II)

   см. «Получение солей Cr(II)»

4. Способность к образованию комплексных соединений — аммиакатов и аквакомплексов, например:

   $$CrCl_3 + 6NH_3 = [Cr(NH_3)_6]Cl_3$$

Соединения Cr (VI)

CrO_3 — оксид хрома (VI), триоксид хрома, хромовый ангидрид.

Кристаллическое вещество темно-красного цвета, очень гигроскопичное, легко растворимое в воде.

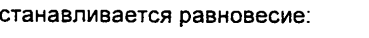
Основной способ получения:

$$K_2Cr_2O_7\ (кр.) + H_2SO_4 = 2CrO_3\downarrow + K_2SO_4 + H_2O$$

Химические свойства

CrO_3 — *кислотный оксид*, активно взаимодействует с водой и щелочами, образуя хромовые кислоты и хроматы.

Хромовый ангидрид — чрезвычайно энергичный окислитель. Например, этанол воспламеняется при соприкосновении с CrO_3:



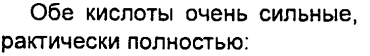
$$C_2H_5OH + 4CrO_3 = 2CO_2\uparrow + 3H_2O + 2Cr_2O_3$$

Продуктом восстановления хромового ангидрида, как правило, является Cr_2O_3.

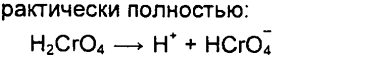
Хромовые кислоты — H_2CrO_4, $H_2Cr_2O_7$.

Химические свойства

При растворении CrO_3 в воде образуются 2 кислоты:

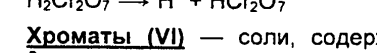


$CrO_3 + H_2O = H_2CrO_4$ *хромовая*



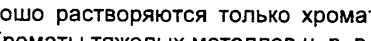
$2CrO_3 + H_2O = H_2Cr_2O_7$ *дихромовая*

Обе кислоты существуют только в водных растворах. Между ними устанавливается равновесие:

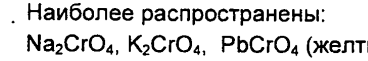


$$2H_2CrO_4 \leftrightarrows H_2Cr_2O_7 + H_2O$$

Обе кислоты очень сильные, по первой ступени диссоциированы практически полностью:



$$H_2CrO_4 \longrightarrow H^+ + HCrO_4^-$$



$$H_2Cr_2O_7 \longrightarrow H^+ + HCr_2O_7^-$$

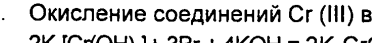
Хроматы (VI) — соли, содержащие анионы хромовой кислоты **CrO_4^{2-}**. Почти все имеют желтую окраску (реже — красную). В воде хорошо растворяются только хроматы щелочных металлов и аммония. Хроматы тяжелых металлов н. р. в H_2O.

Наиболее распространены:

Na_2CrO_4, K_2CrO_4, $PbCrO_4$ (желтый крон).

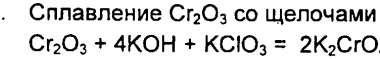
Способы получения:

1. Сплавление CrO_3 с основными оксидами, основаниями:



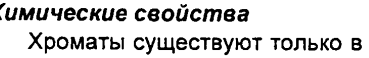
$$CrO_3 + 2NaOH \overset{T}{=} Na_2CrO_4 + H_2O$$

2. Окисление соединений Cr (III) в присутствии щелочей:



$$2K_3[Cr(OH)_6] + 3Br_2 + 4KOH = 2K_2CrO_4 + 6KBr + 8H_2O$$

3. Сплавление Cr_2O_3 со щелочами в присутствии окислителя:



$$Cr_2O_3 + 4KOH + KClO_3 = 2K_2CrO_4 + KCl + 2H_2O$$

Химические свойства

Хроматы существуют только в разбавленных щелочных растворах, которые имеют желтую окраску, характерную для анионов CrO_4^{2-}. При подкислении раствора эти анионы превращаются в оранжевые дихромат-анионы:

$$\mathbf{2CrO_4^{2-} + 2H^+ \leftrightarrows Cr_2O_7^{2-} + H_2O}$$

Это равновесие мгновенно сдвигается в ту или иную сторону при изменении pH растворов.

Хроматы — сильные окислители.

При нагревании хроматы тяжелых металлов разлагаются; например:

$$4Hg_2CrO_4 \overset{T}{=} 2Cr_2O_3 + 8Hg + 5O_2$$

Дихроматы (VI) — соли, содержащие анионы дихромовой кислоты $Cr_2O_7^{2-}$.

В отличие от монохроматов имеют оранжево-красную окраску и обладают значительно лучшей растворимостью в воде. Наиболее важные дихроматы — $K_2Cr_2O_7$, $Na_2Cr_2O_7$, $(NH_4)_2Cr_2O_7$.

Их получают из соответствующих хроматов под действием кислот, даже очень слабых, например:

$$2Na_2CrO_4 + 2CO_2 + H_2O \longrightarrow Na_2Cr_2O_7 + 2NaHCO_3\downarrow$$

Химические свойства

Водные растворы дихроматов имеют кислую среду вследствие устанавливаемого равновесия с хромат-анионами (см. выше). Окислительные свойства дихроматов наиболее сильно проявляются в подкисленных растворах:

$$\mathbf{Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6\bar{e} \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O}$$

При добавлении восстановителей к кислым растворам дихроматов окраска резко изменяется от оранжевой до зеленой, характерной для соединений Cr^{3+}.

Примеры ОВР с участием дихроматов в качестве окислителей

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

$K_2Cr_2O_7 + 3H_2S + 4H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3S\downarrow + K_2SO_4 + 7H_2O$

$K_2Cr_2O_7 + 3SO_2 + H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$

Эта реакция используется для получения хромокалиевых квасцов $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$

$K_2Cr_2O_7 + 6HI + 4H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3I_2\downarrow + K_2SO_4 + 7H_2O$

$K_2Cr_2O_7 + 6FeSO_4 + 7H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O$

$K_2Cr_2O_7 + 3H_2O_2 + 4H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 3O_2\uparrow + 7H_2O$

$2K_2Cr_2O_7 + 3CH_3OH + 8H_2SO_4 =$

$= 2Cr_2(SO_4)_3 + 3HCOOH + 2K_2SO_4 + 11H_2O$

$8K_2Cr_2O_7 + C_{12}H_{22}O_{11} + 32H_2SO_4 =$

$= 8Cr_2(SO_4)_3 + 12CO_2\uparrow + 8K_2SO_4 + 43H_2O$

$Na_2Cr_2O_7 + 2C \underset{\text{сплавление}}{=} Cr_2O_3 + Na_2CO_3 + CO\uparrow$

Очень сильным окислителем является «хромовая смесь» — насыщенный раствор $K_2Cr_2O_7$ или $Na_2Cr_2O_7$ в конц. H_2SO_4.

1.4. Неметаллы и их соединения

1.4.1. Водород

$_1H$ $1s^1$ Изотопы: ^1_1H — протий — 99,985 % ^2_1H — дейтерий (Д) — 0,015 % ^3_1H — тритий (Т) — радиоакт. A_r 1,008 ЭО 2,1	Водород — самый распространенный элемент Вселенной. На Земле атомы Н находятся в составе молекул H_2O, углеводородов C_xH_y и других органических веществ. Из каждых 100 атомов, распространенных на Земле, 16 — атомы водорода. Но т. к. Н — самый легкий элемент, его кларк в земной коре составляет примерно всего 1 %.
Двойственность элемента Н:	В ПСЭ водород занимает уникальное положение — его располагают в двух главных подгруппах (I и VII групп).
Сходство со щелочными Me	По электронной конфигурации он формально относится к семейству s^1-элементов и имеет сходство со щел. Me: — степень окисления +1 (в большинстве соединений); — восстановительные свойства (**$H^0 - 1\bar{e} \longrightarrow H^+$**).
Сходство с галогенами	В соединениях с металлами (гидридах MeH_x) водород имеет степень окисления –1 и проявляет свойства солеобразующего аниона H^{-1} (подобно галогенам). Кроме того, в свободном состоянии водород представляет собой газ, состоящий из двухатомных молекул H_2, что коренным образом отличает его от щел. Me и сближает с HaI_2.
Физические свойства молекулярного водорода	При об. Т H_2 — очень легкий бесцв. газ, без запаха, плохо растворимый в воде. Хорошо растворяется в твердых и расплавленных металлах, особенно Pt, Pd, Ni.
Способы получения водорода	Основными видами сырья для промышленного производства H_2 являются газообразные, жидкие и твердые горючие ископаемые, а также вода.
Промышленное производство	а) Конверсия метана с водяным паром: $CH_4 + \underset{зл\text{-}з}{H_2O} \xrightleftharpoons[Ni(Al_2O_3)]{750-870°C} CO + 3H_2$

	б) Газификация твердого топлива: $\underset{(уголь)}{C} + H_2O \longrightarrow \underbrace{CO + \mathbf{H_2}}_{«водяной\ газ»}$ в) Электролитическое разложение воды в присутствии щелочей: $2H_2O \xrightleftharpoons[эл\text{-}з]{NaOH} \mathbf{2H_2}\uparrow + O_2\uparrow$
Лабораторные способы получения	а) Взаимодействие активных металлов с разбавленными растворами HCl или H_2SO_4, например: $Zn + 2HCl = ZnCl_2 + \mathbf{H_2}\uparrow$ б) Взаимодействие щел. и щел.-зем. металлов с водой, например: $Ca + 2H_2O = Ca(OH)_2 + \mathbf{H_2}\uparrow$ в) Взаимодействие Al, Zn, Si с водными растворами щелочей: $2Al + 2NaOH + 6H_2O = 2Na\,[Al(OH)_4] + 3\mathbf{H_2}\uparrow$ $Si + 2NaOH + H_2O = Na_2\,SiO_3 + 2\mathbf{H_2}\uparrow$ г) Электролиз разбавленных растворов хлоридов щел. металлов, например: $2NaCl + 2H_2O \xlongequal{эл\text{-}з} \mathbf{H_2}\uparrow + Cl_2\uparrow + 2NaOH$ д) Действие воды на гидриды металлов: $CaH_2 + 2H_2O = 2\mathbf{H_2}\uparrow + Ca(OH)_2$

Химические свойства водорода

Исключительно высокая прочность связи в молекуле водорода обусловливает высокие энергии активации химических реакций с его участием, поэтому *при обычных условиях молекулярный водород малоактивен.* Для инициирования реакций требуется значительное нагревание или другие способы активации, например, *катализ.* При этих условиях водород реагирует, в большинстве случаев проявляя *восстановительные свойства*: $\boxed{H_2 - 2\bar{e} \longrightarrow 2H^+}$

Взаимодействие с кислородом	$2H_2 + O_2 = 2H_2O$ При об. Т скорость реакции близка к нулю, но если поджечь водород, то он взаимодействует с кислородом воздуха в режиме горения. *Водород — горючий газ*; смесь двух объемов H_2 с 1 объемом O_2 — «*гремучий газ*».

Реакции с другими неметаллами (кроме P, Si). Образуются гидриды НеМе — летучие водородные соединения.	Взаимодействие: а) с фтором (при об. T) $H_2 + F_2 = 2HF$ б) с хлором (при УФ-облучении, при освещении) $H_2 + Cl_2 = 2HCl$ в) с серой (при t > 600°C, реакция обратима) $H_2 + S \rightleftarrows H_2S$ г) с азотом и углеродом водород реагирует в жестких условиях; реакции сильно обратимы, для их смещения вправо необходимо высокое давление. $3H_2 + N_2 \underset{\text{кат.}}{\overset{P,T}{\rightleftarrows}} 2NH_3$ $2H_2 + C \underset{\text{кат.}}{\overset{P,T}{\rightleftarrows}} CH_4$
Восстановление некоторых Ме и НеМе из их оксидов	$H_2 + CuO \overset{T}{=} Cu + H_2O$ $2H_2 + SO_2 \overset{T}{=} S + 2H_2O$ $3H_2 + WO_3 \overset{T}{=} W + 3H_2O$
Восстановление альдегидов и нитросоединений	$R-C(=O)H + H_2 \xrightarrow[Ni]{T} R-CH_2OH$ альдегиды — спирты $R-NO_2 + 6H \xrightarrow{T} R-NH_2 + 2H_2O$ нитросоединения — амины
Гидрирование органических непредельных соединений	$C_nH_{2n-2} \xrightarrow[T,\ Ni]{+H_2} C_nH_{2n} \xrightarrow[T,\ Ni]{+H_2} C_nH_{2n+2}$ алкины — алкены — алканы $C_6H_6 \xrightarrow[T,\ Ni]{+H_2} C_6H_{12}$ бензол — циклогексан
Водород — окислитель $\boxed{H_2 + 2\bar{e} \longrightarrow 2H^-}$	При взаимодействии H_2 с расплавленными металлами под давлением образуются гидриды металлов, например: $H_2 + 2Na \overset{T,P}{=} 2\overset{+1}{N}a\overset{-1}{H}$ $H_2 + Ca \overset{T,P}{=} \overset{+2}{C}a\overset{-1}{H_2}$
Характеристика гидридов металлов MeH_x	Гидриды щел. и щел.-зем. Ме — кристаллические ионные соединения, в расплавленном состоянии проводят электрический ток. Обладают высокой химической активно-

Обратите внимание: в гидридах металлов водород находится в степени окисления –1	стью, *сильные восстановители*. Взаимодействуют бурно с O_2 воздуха, разлагают воду, восстанавливают металлы из оксидов, реагируют даже с азотом. Примеры реакций: $CaH_2 + O_2 = CaO + H_2O$ $NaH + H_2O = NaOH + H_2\uparrow$ $3CaH_2 + N_2 = Ca_3N_2 + 3H_2$ **При электролизе расплавов гидридов MeH_x водород выделяется на аноде!**

1.4.2. Вода и пероксид водорода

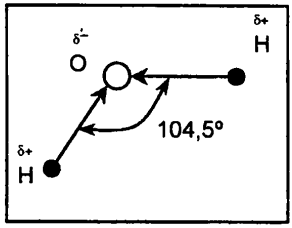
Вода

Физические и химические свойства воды определяются химическим, электронным и пространственным строением молекул H_2O.

1) $\overset{+1}{H_2}\overset{-2}{O}$:

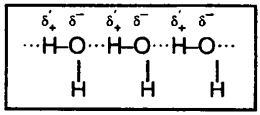
Атомы H и O в молекуле H_2O находятся в своих устойчивых степенях окисления, соответственно +1 и –2; поэтому **вода не проявляет ярко выраженных окислительных или восстановительных свойств**.

2)



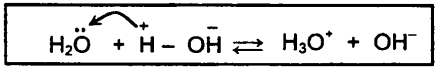
Молекула H_2O имеет угловое строение. Связи H–O очень полярны. На атоме O существует избыточный отрицательный заряд, на атомах H — избыточные положительные заряды. В целом молекула H_2O является полярной, т. е. **диполем**. Этим объясняется тот факт, что **вода является хорошим растворителем для ионных и полярных веществ.**

3)



Наличие избыточных зарядов на атомах H и O, а также неподеленных электронных пар у атомов O обусловливает образование между молекулами воды водородных связей, вследствие чего они объединяются в ассоциаты. Существованием этих ассоциатов объясняются **аномально высокие значения т. пл. и т. кип. воды.**

4)



Наряду с образованием водородных связей, результатом взаимного влияния молекул H_2O друг на друга является их **самоионизация**: в

одной молекуле происходит гетеролитический разрыв полярной связи O–H, и освободившийся протон присоединяется к атому кислорода другой молекулы. Образующийся **ион гидроксония** H_3O^+ по существу является гидратированным ионом водорода $H^+ \cdot H_2O$, поэтому упрощенно уравнение самоионизации воды записывается так:

$$\boxed{H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-}$$

Константа диссоциации воды чрезвычайно мала:

$$K_{дисс} = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} = 1{,}8 \cdot 10^{-16} \text{ (при 25°C)}$$

Это свидетельствует о том, что вода очень незначительно диссоциирует на ионы, и поэтому концентрация недиссоциированных молекул H_2O практически постоянна:

$$[H_2O] = \frac{1000 \text{ г/л}}{18 \text{ г/моль}} \approx 55{,}56 \text{ моль/л}$$

Тогда $\underbrace{K_{дисс.} \cdot [H_2O]}_{K_{H_2O} = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}} = 1{,}8 \cdot 10^{-16} \cdot 55{,}56 = 1 \cdot 10^{-14}$

K_{H_2O} — ионное произведение воды.

В чистой воде $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ моль/л. Это означает, что вода представляет собой очень слабый амфотерный электролит, не проявляющий в заметной степени ни кислотных, ни основных свойств.

Однако вода оказывает сильное ионизирующее действие на растворенные в ней электролиты. Под действием диполей воды полярные ковалентные связи в молекулах растворенных веществ превращаются в ионные, ионы гидратируются, связи между ними ослабляются, в результате чего происходит электролитическая диссоциация. Например:

$$HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

(сильный электролит)

(или без учета гидратации: $HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-$)

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftarrows CH_3COO^- + H_3O^+$$ (слабый электролит)

(или: $CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+$)

Согласно теории кислот и оснований Брёнстеда-Лоури, в этих процессах вода проявляет свойства **основания** (акцептор протонов). По той же теории в роли **кислоты** (донора протонов) вода выступает в реакциях, например, с аммиаком и аминами:

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

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

Окислительно-восстановительные реакции с участием воды

I. Реакции, в которых вода играет роль *окислителя*	Эти реакции возможны только с **сильными восстановителями**, которые способны восстановить ионы водорода, входящие в состав молекул воды, до свободного водорода.
1) *Взаимодействие с металлами*	а) При обычных условиях H_2O взаимодействует только со щел. и щел.-зем. металлами: $2Na + 2\overset{+1}{H_2}O = 2NaOH + \overset{0}{H_2}\uparrow$ $Ca + 2\overset{+1}{H_2}O = Ca(OH)_2 + \overset{0}{H_2}\uparrow$ б) При высокой температуре H_2O вступает в реакции и с некоторыми другими металлами, например: $Mg + 2\overset{+1}{H_2}O \overset{T}{=} Mg(OH)_2 + \overset{0}{H_2}\uparrow$ $3Fe + 4\overset{+1}{H_2}O \xlongequal{T>600°C} Fe_3O_4 + 4\overset{0}{H_2}$ в) Al и Zn вытесняют H_2 из воды в присутствии щелочей: $2Al + 6\overset{+1}{H_2}O + 2NaOH = 2Na[Al(OH)_4] + 3\overset{0}{H_2}\uparrow$
2) *Взаимодействие с неметаллами, имеющими низкую ЭО* (реакции происходят в жестких условиях)	$C + \overset{+1}{H_2}O \overset{T}{=} \underbrace{CO + \overset{0}{H_2}}_{\text{«водяной газ»}}$ $2P + 6\overset{+1}{H_2}O \xlongequal{T,\ P,\ кат.} 2HPO_3 + 5\overset{0}{H_2}$ В присутствии щелочей кремний вытесняет водород из воды: $Si + \overset{+1}{H_2}O + 2NaOH = Na_2SiO_3 + 2\overset{0}{H_2}\uparrow$
3) *Взаимодействие с гидридами металлов*	$NaH + \overset{+1}{H_2}O = NaOH + \overset{0}{H_2}\uparrow$ $CaH_2 + 2\overset{+1}{H_2}O = Ca(OH)_2 + 2\overset{0}{H_2}\uparrow$
4) *Взаимодействие с угарным газом и метаном*	$CO + \overset{+1}{H_2}O \overset{T}{=} CO_2 + \overset{0}{H_2}$ $2CH_4 + O_2 + 2\overset{+1}{H_2}O \overset{T}{=} 2CO_2 + 6\overset{0}{H_2}$ Реакции используются в промышленности для получения водорода.

II. Реакции, в которых вода играет роль *восстановителя*	Эти реакции возможны только с очень сильными окислителями, которые способны окислить кислород со с. о. –2, входящий в состав воды, до свободного кислорода O_2 или до пероксид-анионов $[O_2]^{2-}$. В исключительном случае (в реакции с F_2) образуется кислород со с.о. +2.
1) *Взаимодействие с фтором*	$2F_2 + 2H_2\overset{-2}{O} = \overset{0}{O_2} + 4HF$ или: $2F_2 + H_2\overset{-2}{O} = \overset{+2}{O}F_2 + 2HF$
2) *Взаимодействие с атомарным кислородом*	$H_2\overset{-2}{O} + O\bullet = H_2\overset{-1}{O_2}$
3) *Взаимодействие с хлором*	При высокой T происходит обратимая реакция $2Cl_2 + 2H_2\overset{-2}{O} \rightleftarrows \overset{0}{O_2} + 4HCl$
III. Реакции внутримолекулярного окисления — восстановления воды	Под действием электрического тока или высокой температуры может происходить разложение воды на водород и кислород: $2\overset{+1}{H_2}\overset{-2}{O} \xrightleftharpoons[NaOH]{эл\text{-}з} 2\overset{0}{H_2}\uparrow + \overset{0}{O_2}\uparrow$ $2H_2O \xrightleftharpoons{T>1000°C} 2H_2 + O_2$ Термическое разложение — процесс обратимый; степень термического разложения воды невелика.

Реакции гидратации

I. Гидратация ионов	Ионы, образующиеся при диссоциации электролитов в водных растворах, присоединяют определенное число молекул воды и существуют в виде **гидратированных ионов**. Некоторые ионы образуют столь прочные связи с молекулами воды, что их гидраты могут существовать не только в растворе, но и в твердом состоянии. Этим объясняется образование кристаллогидратов типа $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ и др., а также аквакомплексов: $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, $[Pt(H_2O)_4]Br_4$ и др.
II. Гидратация оксидов	а) $Na_2O + H_2O = 2NaOH$ $\underbrace{BaO}_{\text{основные оксиды}} + H_2O = \underbrace{Ba(OH)_2}_{\text{щелочи}}$ б) $SO_3 + H_2O = H_2SO_4$ $\underbrace{P_2O_5}_{\text{кислотные оксиды}} + 3H_2O = \underbrace{2H_3PO_4}_{\text{кислоты}}$

III. Гидратация органических соединений, содержащих кратные связи	$CH_2{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow{H^+, T} CH_3CH_2OH$ этилен — этанол $HC{\equiv}CH + H_2O \xrightarrow{Hg^{2+}} CH_3{-}C(=O)H$ ацетилен — ацетальдегид $CH_3{-}C{\equiv}CH + H_2O \xrightarrow{Hg^{2+}} CH_3{-}C(=O){-}CH_3$ пропин — диметилкетон $CH_3{-}C(=O)H + H_2O \rightleftarrows CH_3{-}CH(OH)_2$ ацетальдегид — гидрат ацетальдегида $CCl_3{-}C(=O)H + H_2O \longrightarrow CCl_3{-}CH(OH)_2$ хлораль — хлоральгидрат (успокаивающее и снотворное средство)

Реакции гидролиза

I. Гидролиз солей	Обратимый гидролиз: а) по катиону соли $Fe^{3+} + H_2O \rightleftarrows FeOH^{2+} + H^+$; (кислая среда, pH < 7) б) по аниону соли $CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$; (щелочная среда, pH > 7) в) по катиону и по аниону соли $NH_4^+ + CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + CH_3COOH$ (среда, близкая к нейтральной) Необратимый гидролиз: $Al_2S_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$
II. Гидролиз карбидов металлов	$Al_4C_3 + 12H_2O = 4Al(OH)_3\downarrow + 3CH_4\uparrow$ метан $CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2\uparrow$ ацетилен
III. Гидролиз силицидов, нитридов, фосфидов	$Mg_2Si + 4H_2O = 2Mg(OH)_2 + SiH_4\uparrow$ силан $Ca_3N_2 + 6H_2O = 3Ca(OH)_2 + 2NH_3\uparrow$ аммиак

	$Cu_3P_2 + 6H_2O = 3Cu(OH)_2 + 2PH_3\uparrow$ фосфин
IV. **Гидролиз галогенов**	$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HClO$ $Br_2 + H_2O \rightleftarrows HBr + HBrO$

	Классы органических веществ	Продукты гидролиза (органические)
V. **Гидролиз органических соединений**	Галогеналканы (алкилгалогениды)	Спирты
	Арилгалогениды	Фенолы
	Дигалогеналканы	Альдегиды или кетоны
	Алкоголяты металлов	Спирты
	Галогенангидриды карбоновых кислот	Карбоновые кислоты
	Ангидриды карбоновых кислот	Карбоновые кислоты
	Сложные эфиры карбоновых кислот	Карбоновые кислоты и спирты
	Жиры	Глицерин и высшие карбоновые кислоты
	Ди- и полисахариды	Моносахариды
	Пептиды и белки	α-Аминокислоты
	Нуклеиновые кислоты	Азотсодержащие гетероциклы, пентозы (рибоза или дезоксирибоза)
	Примеры реакций гидролиза см. в части II «Органическая химия».	

Пероксид водорода

Строение молекулы	Молекула H_2O_2 содержит в своем составе пероксидный анион O_2^{2-}. Каждый атом кислорода образует 2 ковалентные связи, но имеет степень окисления, равную -1. В упрощенном виде строение молекулы отражает графическая формула: $\overset{+1}{H}–\overset{-1}{O}–\overset{-1}{O}–\overset{+1}{H}$
Физические свойства	В чистом безводном виде H_2O_2 — бесцв. сиропообразная жидкость с плотностью 1,45 г/см^3 (т. пл. –0,41°С, т. кип. 150,2°С). Смешивается с водой в любых соотношениях, растворяется также в спирте, эфире. 30%-ный р-р H_2O_2 называют *пергидролем*. Подобно воде, H_2O_2 — хороший полярный растворитель, в котором вещества с ионной и полярной ковалентной связью диссоциируют на ионы.

Химические свойства *Разложение H_2O_2 (диспропорционирование)*	H_2O_2 — весьма неустойчивое вещество, уже при об. Т разлагается с выделением свободного O_2: $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2\uparrow$ $2O^{-1} - 2\bar{e} \longrightarrow O_2^0$ $2O^{-1} + 2\bar{e} \longrightarrow 2O^{-2}$ При Т > 90° С пероксид водорода разлагается практически полностью. Причиной непрочности молекул H_2O_2 является неустойчивость атомов кислорода в степени окисления –1.
H_2O_2 — слабая кислота	Молекулы H_2O_2 в незначительной степени диссоциируют в водном растворе по схеме: $H_2O_2 \rightleftarrows H^+ + HO_2^-$ ($K_{дисс.} = 1,5 \cdot 10^{-12}$ при 20°С) Кислотные свойства проявляются в реакциях со щелочами с образованием солей — средних (пероксидов) и кислых (гидропероксидов), например: $H_2O_2 + Ba(OH)_2 = BaO_2 + 2H_2O$ пероксид бария
Гидролиз пероксидов металлов	Хотя по составу пероксиды напоминают оксиды, они на самом деле обладают свойствами солей. В водных растворах полностью гидролизуются с выделением H_2O_2: $K_2O_2 + 2H_2O = 2KOH + H_2O_2$
Получение H_2O_2 из пероксидов металлов	Так как H_2O_2 — очень слабая кислота, то она вытесняется из своих солей как сильными кислотами, так и слабыми, например: $BaO_2 + H_2SO_4 = H_2O_2 + BaSO_4\downarrow$ $BaO_2 + CO_2 + H_2O = H_2O_2 + BaCO_3\downarrow$
H_2O_2 — сильный окислитель	Атомы кислорода, находящиеся в неустойчивой степени окисления -1, стремятся приобрести еще один электрон для перехода в устойчивое состояние. Поэтому пероксид водорода проявляет очень сильные окислительные свойства, особенно в кислой среде: $H_2\overset{-1}{O_2} + 2H^+ + 2\bar{e} \longrightarrow 2H_2\overset{-2}{O}$
Окисление неорганических веществ	Примеры: $3H_2O_2 + 2NH_3 = N_2 + 6H_2O$ $4H_2O_2 + H_2S = H_2SO_4 + 4H_2O$

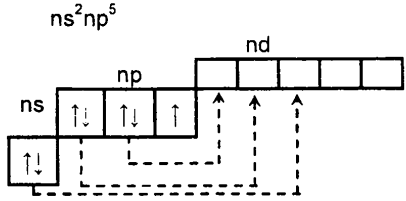
Окисление органических веществ	$H_2O_2 + 2HI = I_2 + 2H_2O$ $4H_2O_2 + PbS = PbSO_4 + 4H_2O$ $3H_2O_2 + 2CrCl_3 + 10KOH = 2K_2CrO_4 + 6KCl + 8H_2O$ $H_2O_2 + 2FeSO_4 + H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O$ Конц. водные растворы H_2O_2 в смеси с органическими веществами способны к воспламенению и взрыву при ударе. Например, органические кислоты окисляются до CO_2 и H_2O (как при горении в O_2): $4H_2O_2 + CH_3COOH = 2CO_2\uparrow + 6H_2O$ $H_2O_2 + H_2C_2O_4 = 2CO_2\uparrow + 2H_2O$
Пероксиды щел. Ме — очень сильные окислители	Окисляют многие неорганические и органические вещества; например: $4Na_2O_2 + CH_3COOH = 2Na_2CO_3 + 4NaOH$ $Na_2O_2 + SO_2 = Na_2SO_4$ Важной реакцией является диспропорционирование пероксида Na при взаимодействии с углекислым газом: $2Na_2O_2 + 2CO_2 = 2Na_2CO_3 + O_2\uparrow$ На этой реакции основано использование Na_2O_2 в автономных дыхательных аппаратах и в замкнутых помещениях для поглощения CO_2 и образования O_2.
H_2O_2 — слабый восстановитель (в реакциях с очень сильными окислителями)	Окисление пероксида водорода обычно протекает по схеме: $\overset{-1}{H_2O_2} - 2\bar{e} \longrightarrow \overset{0}{O_2}\uparrow + 2H^+$ Примеры реакций: $5H_2O_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 =$ $= 5O_2\uparrow + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$ $3H_2O_2 + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 =$ $= 3O_2\uparrow + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O$ $3H_2O_2 + KClO_3 = 3O_2\uparrow + KCl + 3H_2O$ $3H_2O_2 + 2AuCl_3 = 3O_2\uparrow + 2Au + 6HCl$

1.4.3. Главная подгруппа VII группы

Общая характеристика подгруппы

Характеристика элементов	$_{9}F$ — $1s^2\mathbf{2s^2}\mathbf{2p^5}$ $_{17}Cl$ — [Ne] $\mathbf{3s^2}\mathbf{3p^5}$ $_{35}Br$ — [Ar] $3d^{10}\mathbf{4s^2}\mathbf{4p^5}$ $_{53}I$ — [Kr] $4d^{10}\mathbf{5s^2}\mathbf{5p^5}$ $_{85}At$ — [Xe] $4f^{14}5d^{10}\mathbf{6s^2}\mathbf{6p^5}$ 5 элементов главной подгруппы VII группы имеют общее групповое название «галогены» (Hal), что означает «солерождающие». Одинаковое строение внешнего электронного слоя (ns^2np^5) обусловливает большое сходство элементов.
Сходство элементов	— Типичные неметаллы, p-элементы — Большая величина энергии сродства к ē — Высокие значения электроотрицательности (ЭО) — Стремление к присоединению 1 ē до завершения октета $Hal^{\circ} + 1\bar{e} \longrightarrow Hal^{-}$ — Устойчивость анионов Hal^{-} — Высокая окислительная активность — Наиболее устойчивая степень окисления атомов в соединениях -1 (валентность I)
Закономерное вертикальное изменение свойств элементов	F, Cl, Br, I, At ↓ Заряд ядра↑ Число электронных слоев↑ Радиус атома↑ E сродства к ē↓ Электроотрицательность↓ Неметалличность↓
Радиоактивность астата	At — искусственно синтезированный элемент, все его изотопы радиоактивны. Самый стабильный из них ^{219}At имеет период полураспада ~ 8 ч.
Простые вещества Hal_2	F_2 (газ), Cl_2 (газ), Br_2 (ж), I_2 (тв.) ↓ Т. пл. и т. кип. ↑ Растворимость в воде↓ (к F_2 не относится) Прочность связи в молекулах↓ Неметаллические свойства↓ Окислительная способность↓ Химическая активность↓

Валентные состояния атомов Cl, Br, I



При образовании ковалентных связей галогены чаще всего используют один неспаренный p-электрон, имеющийся в невозбужденном атоме, проявляя при этом B = I.

Образуя связи с атомами более электроотрицательных элементов, атомы хлора, брома и йода могут переходить из основного валентного состояния в возбужденные, что сопровождается переходом электронов на вакантные орбитали d-подуровня. При этом число неспаренных электронов увеличивается, вследствие чего атомы Cl, Br, I могут образовывать большее число ковалентных связей:

Возбужденные состояния		Число неспаренных ē	Валентность
1-е	$ns^2np^4nd^1$	3	III
2-е	$ns^2np^3nd^2$	5	V
3-е	$ns^1np^3nd^3$	7	VII

Отличие F от других галогенов

В атоме **F** валентные электроны находятся на 2-м энергетическом уровне, имеющем только s- и p-подуровни. Это *исключает возможность перехода атомов F в возбужденные состояния*, поэтому **фтор во всех соединениях проявляет постоянную B, равную I.** Кроме того, фтор — самый электроотрицательный элемент, вследствие чего имеет и **постоянную с. о. -1.**

Важнейшие соединения галогенов

I. Галогеноводороды HHal.

II. Галогениды металлов (соли галогеноводородных к-т) — самые многочисленные и устойчивые соединения галогенов.

III. Галогенорганические соединения.

IV. Кислородсодержащие вещества:

— неустойчивые оксиды, из которых достоверным можно считать существование 6 оксидов (Cl_2O, ClO_2, Cl_2O_7, Br_2O, BrO_2, I_2O_5);

	— неустойчивые оксокислоты, из которых только 3 кислоты выделены как индивидуальные вещества ($HClO_4$, HIO_3, HIO_4); — соли оксокислот, главным образом хлориты, хлораты и перхлораты.

Хлор и его соединения

Свободный хлор Cl_2

Физические свойства	Cl_2 при об. Т — газ желто-зеленого цвета с резким удушающим запахом, тяжелее воздуха ~ в 2,5 раза, малорастворим в воде (~ 6,5 г/л); х. р. в неполярных органических растворителях. В свободном виде встречается только в вулканических газах.
Способы получения	Основаны на процессе окисления анионов Cl^- $2Cl^- - 2\bar{e} \longrightarrow Cl_2$
Промышленный	Электролиз водных растворов хлоридов, чаще — NaCl: $2NaCl + 2H_2O \overset{эл-з}{=\!=} Cl_2\uparrow + 2NaOH + H_2\uparrow$
Лабораторные	Окисление конц. HCl различными окислителями: $4HCl + MnO_2 = Cl_2\uparrow + MnCl_2 + 2H_2O$ $16HCl + 2KMnO_4 = 5Cl_2\uparrow + 2MnCl_2 + 2KCl + 8H_2O$ $6HCl + KClO_3 = 3Cl_2\uparrow + KCl + 3H_2O$ $14HCl + K_2Cr_2O_7 = 3Cl_2\uparrow + 2CrCl_3 + 2KCl + 7H_2O$
Химические свойства	Хлор — очень сильный окислитель. Окисляет металлы, неметаллы и сложные вещества, превращаясь при этом в очень устойчивые анионы Cl^-: $Cl_2 + 2\bar{e} \longrightarrow 2Cl^-$
Реакции с металлами	Активные металлы в атмосфере сухого газообразного хлора воспламеняются и сгорают; при этом образуются хлориды металлов. Примеры: $Cl_2 + 2Na = 2NaCl$ $3Cl_2 + 2Fe = 2FeCl_3$ Малоактивные металлы легче окисляются влажным хлором или его водными растворами: Примеры: $Cl_2 + Cu = CuCl_2$ $3Cl_2 + 2Au = 2AuCl_3$
Реакции с неметаллами	Хлор непосредственно не взаимодействует только с O_2, N_2, C. С остальными неметаллами реакции протекают при различных условиях. Образуются галогениды неметаллов. Наиболее важной является реакция взаимодействия с водородом.

	Примеры: $Cl_2 + H_2 \xrightarrow{h\nu} 2HCl$ $Cl_2 + 2S$ (расплав) $\xrightarrow{T} S_2Cl_2$ $3Cl_2 + 2P = 2PCl_3$ (или PCl_5 — в избытке Cl_2) $2Cl_2 + Si = SiCl_4$ $3Cl_2 + I_2 \xrightarrow[\text{кат.}]{T} 2\overset{+3}{I}\overset{-1}{Cl}_3$
Вытеснение свободных неметаллов (Br_2, I_2, N_2, S) из их соединений	Примеры: $Cl_2 + 2KBr = Br_2 + 2KCl$ $Cl_2 + 2KI = I_2 + 2KCl$ $Cl_2 + 2HI = I_2 + 2HCl$ $Cl_2 + H_2S = S + 2HCl$ $3Cl_2 + 2NH_3 = N_2 + 6HCl$
Диспропорционирование хлора в воде и водных растворах щелочей	В результате самоокисления-самовосстановления одни атомы хлора превращаются в анионы Cl^-, а другие в положительной степени окисления входят в состав анионов ClO^- или ClO_3^-. $\underbrace{Cl_2 + H_2O \rightleftarrows \overset{-1}{H}Cl + \overset{+1}{H}ClO}_{\text{хлорная вода}}$ хлорноватистая к-та $Cl_2 + 2KOH \xrightarrow{\text{об.}T} \underbrace{KCl + KClO + H_2O}_{\text{жавелевая вода}}$ $3Cl_2 + 6KOH \xrightarrow{T} 5\overset{-1}{K}Cl + \overset{+5}{K}ClO_3 + 3H_2O$ $3Cl_2 + 2Ca(OH)_2 \xrightarrow{\text{об.}T} \underbrace{CaCl_2 + Ca(ClO)_2}_{\text{хлорная известь}} + 2H_2O$ Эти реакции имеют важное значение, поскольку приводят к получению кислородных соединений хлора: $KClO$ и $Ca(ClO)_2$ — гипохлориты; $KClO_3$ — хлорат калия (бертолетова соль).
Взаимодействие хлора с органическими веществами а) *замещение атомов водорода в молекулах ОВ*	Хлор является активным реагентом в органическом синтезе. Его атомы входят в состав молекул соединений, относящихся к различным классам ОВ. $C_nH_{2n+2} + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} C_nH_{2n+1}Cl + HCl$ алканы — монохлоралканы $C_6H_6 + Cl_2 \xrightarrow[\text{кат.}]{T} C_6H_5Cl + HCl$ бензол — хлорбензол $R{-}CH_2{-}C{=}O{-}OH + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} R{-}CH(Cl){-}C{=}O{-}OH + HCl$ карбоновая к-та — хлоркарбоновая к-та

б) присоединение молекул Cl_2 по месту разрыва кратных углерод-углеродных связей	$H_2C{=}CH_2 + Cl_2 \longrightarrow ClH_2C{-}CH_2Cl$ 1,2-дихлорэтан $HC{\equiv}CH + 2Cl_2 \longrightarrow Cl_2HC{-}CHCl_2$ 1,1,2,2-тетрахлорэтан

Хлороводород и соляная кислота

Газообразный хлороводород. *Физические и химические свойства*	**HCl** — хлорид водорода. При об. Т — бесцв. газ с резким запахом, достаточно легко сжижается (т. пл. –114°С, т. кип. –85°С). *Безводный HCl* и в газообразном, и в жидком состояниях *неэлектропроводен*; химически инертен по отношению к металлам, оксидам и гидроксидам металлов, а также ко многим другим веществам. Это означает, что **в отсутствие воды хлороводород не проявляет кислотных свойств**. Только при очень высокой Т газообразный HCl реагирует с металлами, причем даже такими малоактивными, как Cu и Ag. Восстановительные свойства хлорид-аниона в HCl также проявляются в незначительной степени: он окисляется фтором при об. Т, а также при высокой Т (600°С) в присутствии катализаторов обратимо реагирует с кислородом: $2HCl + F_2 = Cl_2 + 2HF$ $4HCl + O_2 \underset{кат.}{\overset{T}{\rightleftarrows}} 2Cl_2 + 2H_2O$ **Газообразный HCl широко используется в органическом синтезе** (реакции гидрохлорирования).
Способы получения	1. Синтез из простых веществ: $H_2 + Cl_2 \overset{h\nu}{=} \mathbf{2HCl}$ 2. Образуется как побочный продукт при хлорировании УВ: $R - H + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} R - Cl + \mathbf{HCl}$ 3. В лаборатории получают действием конц. H_2SO_4 на хлориды: $\underset{конц.}{H_2SO_4} + \underset{тв.}{NaCl} \overset{T}{=} \mathbf{2HCl}\uparrow + NaHSO_4$ (при слабом нагревании) $\underset{конц.}{H_2SO_4} + \underset{тв.}{2NaCl} \overset{T}{=} \mathbf{2HCl}\uparrow + Na_2SO_4$ (при очень сильном нагревании)

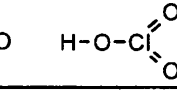
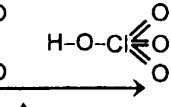
Водный раствор HCl — сильная кислота (хлороводородная, или соляная)	HCl очень хорошо растворяется в воде: при об. T в 1 л H_2O растворяется ~ 450 л газа (растворение сопровождается выделением значительного количества тепла). Насыщенный раствор имеет массовую долю HCl, равную 36—37 %. Такой раствор имеет очень резкий, удушающий запах. Молекулы HCl в воде практически полностью распадаются на ионы, т. е. **водный раствор HCl является сильной кислотой**.

Химические свойства соляной кислоты

1. *Растворенный в воде HCl проявляет все общие свойства кислот, обусловленные присутствием ионов H^+* $HCl \longrightarrow \boxed{H^+} + Cl^-$	Взаимодействие: а) с металлами (до H): $2HCl + Zn = ZnCl_2 + H_2\uparrow$ б) с основными и амфотерными оксидами: $2HCl + CuO = CuCl_2 + H_2O$ $6HCl + Al_2O_3 = 2AlCl_3 + 3H_2O$ в) с основаниями и амфотерными гидроксидами: $2HCl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2H_2O$ $3HCl + Al(OH)_3 = AlCl_3 + 3H_2O$ г) с солями более слабых кислот: $2HCl + CaCO_3 = CaCl_2 + CO_2\uparrow + H_2O$ $HCl + \underset{\text{фенолят натрия}}{C_6H_5ONa} = \underset{\text{фенол}}{C_6H_5OH} + NaCl$ д) с аммиаком: $HCl + NH_3 = NH_4Cl$
2. *Реакции с сильными окислителями (F_2, MnO_2, $KMnO_4$, $KClO_3$, $K_2Cr_2O_7$)* Анион Cl^- окисляется до свободного галогена: $\boxed{2Cl^- - 2\bar{e} \longrightarrow Cl_2\uparrow}$	Уравнения реакций см. «Получение хлора». Особое значение имеет ОВР между соляной и азотной кислотами: $\underbrace{3\overset{-1}{H}Cl + \overset{+5}{H}NO_3}_{\text{«царская водка»}} = \overset{0}{Cl_2}\uparrow + \overset{+3}{N}OCl + 2H_2O$ $NOCl \rightarrow NO\uparrow + Cl\bullet$ (атомарный)
3. *Реакции с органическими соединениями*	Взаимодействие а) с аминами (как органическими основаниями): $R{-}NH_2 + HCl \longrightarrow [RNH_3]^+Cl^-$ б) с аминокислотами (как амфотерными соединениями): $R{-}\underset{\underset{NH_2}{\vert}}{C}OOH + HCl \longrightarrow R{-}\underset{\underset{NH_3Cl}{\vert}}{C}OOH$

Оксиды и оксокислоты хлора

Кислородсодержащие соединения хлора — чрезвычайно неустойчивые вещества, так как включают атомы Cl в нестабильных положительных с. о. Тем не менее некоторые из них имеют важное практическое значение.

Кислотные оксиды	$\overset{+1}{Cl_2}O$ оксид хлора (I)	$\overset{+3}{Cl_2}O_3$	$\overset{+5}{Cl_2}O_5$	$\overset{+7}{Cl_2}O_7$ оксид хлора (VII)
	не выделены как индивидуальные вещества			
Кислоты	$HClO$ хлорноватистая	$HClO_2$ хлористая	$HClO_3$ хлорноватая	$HClO_4$ хлорная
	H–O–Cl	H–O–Cl=O		
	Сила кислот увеличивается ($K_{дисс.}$ ↑) Окисляющее воздействие ослабевает Прочность молекул возрастает			
Соли	гипохлориты	хлориты	хлораты	перхлораты
	$^{-}NaClO$ $KClO$ $Ca(ClO)_2$	$Ca(ClO_2)_2$	$KClO_3$ бертолетова соль $Mg(ClO_3)_2$	$KClO_4$ $NaClO_4$ NH_4ClO_4
Химические свойства	1. Все оксокислоты хлора и их соли являются сильными окислителями. 2. Почти все соединения при нагревании разлагаются за счет внутримолекулярного окисления-восстановления или диспропорционирования. Примеры: $2K\overset{+5}{Cl}\overset{-2}{O_3} \xrightarrow[MnO_2]{T} 2K\overset{-1}{Cl} + 3\overset{0}{O_2}\uparrow$ $Na\overset{+3}{Cl}\overset{-2}{O_2} \xrightarrow{T} Na\overset{-1}{Cl} + \overset{0}{O_2}\uparrow$ $4K\overset{+5}{Cl}O_3 \xrightarrow[без\ кат.]{T} K\overset{-1}{Cl} + 3K\overset{+7}{Cl}O_4$			
Хлорная известь	Хлорная (белильная) известь — смесь гипохлорита и хлорида кальция, обладает отбеливающим и дезинфицирующим действием. Иногда рассматривается как пример *смешанной* соли, имеющей в своем составе одновременно анионы двух кислот: $Ca\begin{matrix}O-Cl\\Cl\end{matrix}$ $CaCl_2O$			
Жавелевая вода	Водный раствор хлорида и гипохлорита калия ($KCl + KClO + H_2O$)			

Краткие сведения о фторе и его соединениях

Распространенность фтора в земной коре	Фтор — довольно распространенный элемент, его кларк в земной коре составляет $6{,}25 \cdot 10^{-2}$ % по массе. Этот элемент встречается в составе более чем 100 минералов. Для промышленного получения F_2 и его соединений используют флюорит CaF_2 (плавиковый шпат).
Физические свойства F_2. Способы получения	При об. Т — газ бледно-желтого цвета с резким запахом; х. р. в жидких водороде и кислороде. Получить свободный фтор химическим способом невозможно, так как ни один химический окислитель не может осуществить переход $2F^- \longrightarrow \overset{0}{F_2}$. Для получения F_2 применяют метод электролиза расплава смеси HF и KF (KHF_2): $2HF \xrightarrow{KF,\ T} \underset{\text{катод}}{H_2\uparrow} + \underset{\text{анод}}{F_2\uparrow}$ (эл-з)
Химические свойства F_2	Фтор — самый сильный окислитель из всех простых веществ; непосредственно он не соединяется только с N_2, He, Ne, Ar, а также при обычных условиях — с O_2.
Взаимодействие с металлами	$\boxed{Me + F_2 \longrightarrow \overset{+X\ \ -1}{MeF_x}\ \text{(фториды)}}$ а) со щел. Me — со взрывом; б) с большинством Me — воспламенение; в) с малоактивными — при нагревании (при высокой Т даже Pt горит в атмосфере F_2).
Взаимодействие с неметаллами	$\boxed{HeMe + F_2 \longrightarrow HeMeF_x\ \text{(фториды)}}$ $S + 3F_2 = SF_6$ $2P + 5F_2 = 2PF_5$ } (реакции протекают даже при охлаждении жидким N_2) $H_2 + F_2 = 2HF$ (даже в темноте — со взрывом) $HaI_2 + F_2 \longrightarrow \overset{+X\ \ -1}{HaIF_x}$ $Xe + 3F_2 = XeF_6$
Взаимодействие с водой	Фтор нельзя растворить в воде и получить «фторную воду», так как он активно разлагает воду. Среди продуктов реакции обнаруживаются: фториды кислорода OF_2, O_2F_2; пероксид водорода H_2O_2; кислород, озон, фтороводород. Примеры: $2F_2 + H_2O = OF_2 + 2HF$ $2F_2 + 2H_2O = O_2 + 4HF$

Взаимодействие с SiO_2	Кварц загорается в атмосфере F_2 $2F_2 + SiO_2 = SiF_4 + O_2$
Фтороводород HF *Физические свойства*	Самое прочное вещество среди HHal, образовано сильно полярными молекулами. По сравнению с другими HHal имеет аномально высокие т. пл. (–83°С) и т. кип. (19,5°С). Причина — объединение молекул в прочные ассоциаты $(HF)_n$ *водородными связями*: $\ldots H^+–F^- \ldots H^+–F^- \ldots$ Фтороводород — бесцв. легкоподвижная и легкоиспаряющаяся жидкость с резким, удушающим запахом.
Водный р-р HF — плавиковая кислота (фтороводородная к-та)	Фтороводород обладает неограниченной растворимостью в воде; образующийся раствор имеет свойства слабой кислоты ($K_{дисс.} = 6{,}8 \cdot 10^{-4}$). Название «плавиковая кислота» получила из-за способности растворять кварц, стекло и все силикаты.
Химические свойства Взаимодействие с металлами	Проявляет все свойства, характерные для класса кислот. Некоторые металлы не растворяются в плавиковой кислоте, так как образующиеся малорастворимые фториды образуют на поверхности металла защитную пленку. Очень эффективным растворителем металлов является смесь HF и HNO_3, в которой HNO_3 играет роль окислителя, а HF — комплексообразователя: $8HF + 2HNO_3 + W = H_2[WF_8] + 2NO\uparrow + 4H_2O$
Взаимодействие с Si, SiO_2 — специфичное свойство HF	Нерастворимый в воде и в кислотах кремний реагирует с HF и смесью HF + HNO_3: $Si + 4HF = SiF_4 + 2H_2\uparrow$ $3Si + 12HF + 4HNO_3 = 3SiF_4 + 4NO\uparrow + 8H_2O$ Оксид кремния SiO_2 не реагирует с водой и всеми кислотами, кроме плавиковой, в которой он медленно растворяется: $SiO_2 + 6HF = H_2SiF_6 + 2H_2O$
Получение HF	1. Синтез из простых веществ: $H_2 + F_2 = 2HF$ 2. Действие конц. H_2SO_4 на фториды металлов: $\underset{тв.}{CaF_2} + \underset{конц.}{H_2SO_4} \overset{T}{=} CaSO_4 + 2HF\uparrow$

Краткая характеристика соединений брома и йода

Свободные галогены Br_2, I_2

Физические свойства	**Br_2** при об. Т — буровато-коричневая тяжелая жидкость, образующая ядовитые пары красно-бурого цвета с резким запахом. Растворимость в воде брома выше, чем у хлора. *Насыщенный раствор Br_2 в воде называют «бромной водой».* Свободный **I_2** при об. Т — черно-серое с фиолетовым оттенком твердое вещество, имеет заметный металлический блеск. Йод легко возгоняется, обладает своеобразным запахом (пары йода, как и брома, очень ядовиты). Растворимость I_2 в воде наименьшая среди всех галогенов, но он хорошо растворяется в спирте и других органических растворителях.
Способы получения	1. Бром и йод извлекают из морской воды, подземных рассолов и буровых вод, где они содержатся в виде анионов Br^- и I^-. Выделение свободных галогенов осуществляют с помощью различных окислителей, чаще всего пропускают газообразный хлор: $2NaI + Cl_2 = \mathbf{I_2} + 2NaCl$ $2NaBr + Cl_2 = \mathbf{Br_2} + 2NaCl$ 2. В лабораторных условиях для получения Br_2 и I_2 используют, например, следующие реакции: $2NaBr + MnO_2 + 2H_2SO_4 =$ $= \mathbf{Br_2}\downarrow + MnSO_4 + Na_2SO_4 + 2H_2O$ $6HBr + H_2SO_4 = 3\mathbf{Br_2}\downarrow + S\downarrow + 4H_2O$ газ конц. $2HI + H_2SO_4 = \mathbf{I_2}\downarrow + SO_2\uparrow + 2H_2O$ газ конц.
Химические свойства	По химическим свойствам бром и йод сходны с хлором. Различия связаны, главным образом, с условиями протекания реакций. Отметим некоторые важные особенности химических реакций с участием Br_2 и I_2.

Br_2 — очень сильный окислитель	Бром — жидкость, в отличие от газообразного Cl_2, поэтому концентрация молекул в нем выше. Этим объясняется более сильное окисляющее действие жидкого брома. Например, при соприкосновении с ним железа и алюминия происходит возгорание даже при об. Т.
Бромная вода — реактив для проведения качественных реакций	Бромная вода имеет желто-бурую окраску, которая быстро исчезает, если растворенный Br_2 прореагирует с каким-либо веществом. «Обесцвечивание бромной воды» — тест на присутствие в растворе целого ряда неорганических и органических веществ.
1. Обнаружение в растворах *восстановителей*	Газообразные и растворенные в воде SO_2 и H_2S, а также растворимые сульфиты и сульфиды обесцвечивают бромную воду: $Br_2 + SO_2 + 2H_2O = 2HBr + H_2SO_4$ $Br_2 + Na_2SO_3 + H_2O = 2HBr + Na_2SO_4$ $Br_2 + H_2S = 2HBr + S\downarrow$ $3Br_2 + Na_2S + 3H_2O = 6HBr + Na_2SO_3$
2. Обнаружение *кратных углерод-углеродных связей*	Качественная реакция на непредельные органические соединения — обесцвечивание бромной воды: $R{-}CH{=}CH{-}R' + Br_2 \longrightarrow R{-}\underset{\underset{Br}{\vert}}{CH}{-}\underset{\underset{Br}{\vert}}{CH}{-}R'$
3. Обнаружение *фенола* и *анилина* в органических растворах	Фенол и анилин легко взаимодействуют с бромной водой, причем продукты реакций не растворяются в органических растворителях, поэтому образуют осадки: $C_6H_5OH + 3Br_2 \longrightarrow C_6H_2Br_3OH\downarrow + 3HBr$ $C_6H_5NH_2 + 3Br_2 \longrightarrow C_6H_2Br_3NH_2\downarrow + 3HBr$
Йод-крахмальная реакция в качественном анализе	Анионы I^- очень легко окисляются как сильными, так и слабыми окислителями: $2I^- - 2\bar{e} \longrightarrow I_2$ Обнаружить выделяющийся I_2 даже в малых количествах можно с помощью *крахмального раствора*, *который приобретает характерную*

	грязно-синюю окраску в присутствии I_2. Иод-крахмальная реакция используется при проведении не только качественного анализа, но и количественного.
Реакции с участием I_2 в качестве восстановителя	Атомы I имеют более низкие значения энергии сродства к электрону и ЭО по сравнению с другими галогенами. С другой стороны, проявление некоторой металличности у йода объясняется существенным снижением $E_{ион}$, благодаря чему его атомы гораздо легче отдают электроны. В реакциях с сильными окислителями йод ведет себя как восстановитель, например: $\overset{0}{I_2} + 10H\overset{+5}{N}O_3 = 2H\overset{+5}{I}O_3 + 10\overset{+4}{N}O_2\uparrow + 4H_2O$ $\overset{0}{I_2} + 5H_2\overset{-1}{O_2} = 2H\overset{+5}{I}O_3 + 4H_2\overset{-2}{O}$ $\overset{0}{I_2} + 5\overset{0}{Cl_2} + 6H_2O = 2H\overset{+5}{I}O_3 + 10\overset{-1}{H}Cl$

Бромоводород и йодоводород

HBr и HI по физическим и химическим свойствам очень сходны с HCl, поэтому следует обратить внимание только на практически важные отличия, которые необходимо учитывать при получении этих веществ.

Термическая неустойчивость HBr и HI	Молекулы HBr и HI менее устойчивы, чем HCl, поэтому синтез их из простых веществ затруднен вследствие обратимости реакции (особенно в случае HI). $\underset{\text{избыток}}{H_2} + I_2 \underset{Pt}{\overset{200-250°C}{\rightleftharpoons}} 2HI$
Анионы Br^- и I^- — более сильные восстановители, чем анионы Cl^-	HCl получают действием конц. H_2SO_4 на хлориды (например, твердый NaCl). Бромоводород и йодоводород таким образом не удается получить, поскольку они окисляются конц. H_2SO_4 до свободных галогенов: $\underset{\text{тв.}}{2KBr} + \underset{\text{конц.}}{2H_2SO_4} \overset{T}{=} Br_2\uparrow + SO_2\uparrow + 2H_2O + K_2SO_4$ $\underset{\text{тв.}}{6KI} + \underset{\text{конц.}}{4H_2SO_4} \overset{T}{=} 3I_2\uparrow + S\downarrow + 4H_2O + 3K_2SO_4$
Получение HBr и HI: 1) *из бромидов и йодидов*	Необходимо вытеснять HBr и HI из их солей *нелетучей неокисляющей ортофосфорной кислотой*: $\underset{\text{тв.}}{KBr} + \underset{\text{конц.}}{H_3PO_4} \overset{T}{=} HBr\uparrow + KH_2PO_4$

2) *гидролиз галогенидов неметаллов*	$\underset{\text{тв.}}{KI} + \underset{\text{конц.}}{H_3PO_4} \overset{T}{=} HI\uparrow + KH_2PO_4$
	$PBr_3 + 3H_2O \overset{T}{=} H_3PO_3 + 3HBr\uparrow$ $PI_3 + 3H_2O \overset{T}{=} H_3PO_3 + 3HI\uparrow$
3) *восстановление свободных галогенов в водных растворах*	$Br_2 + SO_2 + 2H_2O = 2HBr\uparrow + H_2SO_4$ $I_2 + H_2S \overset{T}{=} 2HI\uparrow + S\downarrow$ $4Br_2 + BaS + 4H_2O = 8HBr\uparrow + BaSO_4\downarrow$

Галогениды

Галогенидами называют бинарные соединения галогенов с другими элементами общей формулы Э Hal_x^{-1} (где x — чаще всего целые числа от 1 до 7).

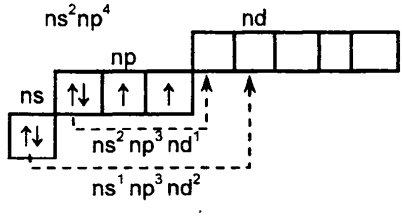
Галогениды типичных металлов — ионные соединения (соли); галогениды неметаллов — ковалентные соединения.

Физические свойства солей $MeHal_x$	Наиболее распространенными и практически важными являются соединения галогенов с активными металлами (щел., и щел.-зем. Ме). Эти вещества представляют собой типичные соли: они тугоплавки, малолетучи, х. р. в воде и полностью диссоциируют на ионы как в водных растворах, так и в расплавах.
Химические свойства галогенидов *Идентификация различных галогенид-анионов в водных растворах*	Ионные фториды, хлориды, бромиды и йодиды по химическим свойствам во многом также сходны. Часто возникает необходимость распознать эти соли в растворе, т. е. провести качественный анализ. В зависимости от конкретной задачи применяют один из следующих способов: 1. Групповой реактив для обнаружения ионов Hal^- в растворе и отличия их друг от друга — **р-р $AgNO_3$**. Анализ основан на различной растворимости и различной окраске галогенидов серебра AgHal: $F^- + Ag^+ = AgF$ (соль х. р. в воде) $Cl^- + Ag^+ = AgCl\downarrow$ (белый творожистый осадок)

	$Br^- + Ag^+ = AgBr\downarrow$ (желтовато-белый осадок) $I^- + Ag^+ = AgI\downarrow$ (желтый осадок) Важным свойством AgCl, AgBr и AgI является их *нерастворимость не только в воде, но и в кислотах*. 2. Анионы Br^- и I^- можно обнаружить с помощью какого-либо окислителя, например при пропускании газообразного Cl_2 через водный раствор бромида или йодида: $2Br^- + Cl_2 = 2Cl^- + Br_2$ (бурый цвет) $2I^- + Cl_2 = 2Cl^- + I_2$ (красно-бурый цвет). Выделяющийся I_2 можно также определить очень чувствительной йод-крахмальной реакцией.
Идентификация твердых галогенидов с помощью конц. H_2SO_4.	Анализ основан на летучести HHal и различной восстановительной активности анионов Hal^-. 1. Под действием *конц.* H_2SO_4 из твердых **фторидов** и **хлоридов** вытесняются HF и HCl: $2KF + H_2SO_4 \overset{T}{=} K_2SO_4 + 2HF\uparrow$ $2KCl + H_2SO_4 \overset{T}{=} K_2SO_4 + 2HCl\uparrow$ 2. Из **бромидов** и **йодидов** соответствующие галогеноводороды под действием *конц.* H_2SO_4 не выделяются, так как окисляются далее до свободных галогенов (см. выше).
Электролиз расплавов галогенидов	Это очень важный процесс, который используют для получения щел. и щел.-зем. металлов. Промышленный и основной лабораторный метод получения F_2 — электролиз расплавов KHF_2.
Электролиз водных растворов NaCl и KCl	Этот процесс широко используется в промышленности для одновременного производства щелочей NaOH и KOH, водорода и хлора: $2MeCl + 2H_2O \overset{эл\text{-}з}{=\!=\!=} 2MeOH + Cl_2\uparrow + H_2\uparrow$

1.4.4. Главная подгруппа VI группы

Общая характеристика подгруппы

Характеристика элементов	$_{8}O$ $_{16}S$ $_{34}Se$ $_{52}Te$ $_{84}Po$	$1s^2 2s^2 2p^4$ $[Ne]3s^2 3p^4$ $[Ar]3d^{10}4s^2 4p^4$ $[Kr]4d^{10}5s^2 5p^4$ $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2 6p^4$	Элементы главной подгруппы VI группы носят общее групповое название «халькогены». Их атомы являются электронными аналогами, поскольку имеют одинаковое строение внешнего электронного слоя (ns^2np^4)
Сходство элементов	— p-элементы, неметаллы (кроме полония) — Валентность II, IV; VI — Степени окисления –2, +2, +4, +6 } кислород — исключение		
Вертикальное изменение свойств элементов	под группа серы: O, S, Se, Te, Po заряд ядра↑ число электронных слоев↑ радиус атома↑ ЭО↓ (от 3,5 у кислорода до 1,76 у полония) неметаллические свойства↓ — металл, радиоактивный элемент, стабильных изотопов нет.		
Валентные состояния атомов подгруппы серы	 В *невозбужденных* атомах имеются 2 неспаренных электрона, которые участвуют в образовании ионных или ковалентных связей с другими атомами (B = II).		

4. Зак. 391

	Вступая во взаимодействие с более ЭО атомами, сера, селен и теллур (а также Po) могут переходить в *возбужденные* состояния, что сопровождается переходом электронов на вакантные d-орбитали. При этом число неспаренных электронов увеличивается до 4 или 6, вследствие чего атомы могут проявлять В, равную IV и VI.
Отличие кислорода от других элементов подгруппы	В атомах **O** валентные электроны размещаются на 2-м энергетическом уровне, имеющем только s- и p-орбитали. Это *исключает возможность перехода атомов* **O** *в возбужденные состояния*, поэтому **кислород во всех соединениях проявляет постоянную В = II**. Имея высокую ЭО (уступает только фтору), атомы кислорода всегда в соединениях заряжены отрицательно (с. о. = –2 или –1). Исключение — фториды OF_2 и O_2F_2.
Простые вещества	Простые вещества, образуемые элементами данной подгруппы, существуют в виде различных аллотропных модификаций: O → O_2 кислород; O_3 озон S → моноклинная; ромбическая; пластическая Se → красный; серый; стекловидный Te → кристаллический; аморфный Кроме газообразных кислорода и озона, все остальные простые вещества при об. Т — твердые.

Соединения с водородом (халькогеноводороды) $H_2Э$	H_2O вода	H_2S сероводород	H_2Se селеноводород	H_2Te теллуроводород
	Имеет аномальные свойства	Бесцв. газы с неприятным запахом. Очень ядовиты. *Сильные восстановители*. Водные растворы проявляют свойства *слабых кислот*.		
		→ Прочность молекул ↓		
		Кислотные свойства ↑		
		Восстановительная способность ↑		

Важнейшие соединения со С. О. +4	Кислотные оксиды	SO_2 (г.)	SeO_2 (тв.)	TeO_2 (тв.)
	Слабые кислоты, восстановители	H_2SO_3 сернистая	H_2SeO_3 селенистая	H_2TeO_3 теллуристая
		Кислотные свойства ↓ Восстановительная способность ↓		
	Соли	Сульфиты	Селениты	Теллуриты
Важнейшие соединения со С. О. +6	Кислотные оксиды	SO_3 (ж.)	SeO_3 (тв.)	TeO_3 (тв.)
	Кислоты, окислители	H_2SO_4 (ж.) серная	H_2SeO_4 селеновая	H_6TeO_6 ортотеллуровая
		сильные		слабая
	Соли	Сульфаты	Селенаты	Теллураты

Кислород

Характеристика элемента	$_8O$ $1s^2 2s^2 2p^4$ A_r 15,999 Изотопы: ^{16}O (99,759 %) ^{17}O (0,037 %) ^{18}O (0,204 %) **ЭО 3,5** Кларк в земной коре 47% по массе; в гидросфере 85,82% по массе; в атмосфере 20,95% по объему. Самый распространенный элемент. Формы нахождения элемента: а) в свободном виде — O_2, O_3; б) в связанном виде: анионы O^{2-} (преимущественно); пероксид-анионы O_2^{2-}; супероксид-анионы O_2^-; озонид-ионы O_3^-. Кислород — типичный неметалл, р-элемент. В(О) = II; степень окисления –2 (за исключением $H_2\overset{-1}{O_2}$, пероксидов металлов, $\overset{+2}{O}F_2$, $\overset{+1}{O_2}F_2$).

Физические свойства O_2	**Молекулярный кислород** O_2 при обычных условиях находится в газообразном состоянии, не имеет цвета, запаха и вкуса, малорастворим в воде. При глубоком охлаждении под давлением конденсируется в бледно-голубую жидкость ($T_{кип}$ — 183°С), которая при –219°С превращается в кристаллы сине-голубого цвета.
Способы получения	1. Кислород образуется в природе: $mCO_2+nH_2O \xrightarrow[\text{фотосинтез}]{h\nu} mO_2 + C_m(H_2O)_n$ 2. Промышленное получение а) ректификация жидкого воздуха (отделение от N_2); б) электролиз воды: $2H_2O \xlongequal[\text{эл.ток}]{NaOH} 2H_2\uparrow + O_2\uparrow$ 3. В лаборатории получают термическим окислительно-восстановительным разложением солей: $2KClO_3 \xlongequal[MnO_2]{T} 3O_2\uparrow + 2KCl$ $2KMnO_4 \overset{T}{=} O_2\uparrow + MnO_2 + K_2MnO_4$ $2KNO_3 \overset{T}{=} O_2\uparrow + 2KNO_2$ $2Cu(NO_3)_2 \overset{T}{=} O_2\uparrow + 4NO_2\uparrow + 2CuO$ $2AgNO_3 \overset{T}{=} O_2\uparrow + 2NO_2\uparrow + 2Ag$ 4. В герметически замкнутых помещениях и в аппаратах для автономного дыхания кислород получают реакцией: $2Na_2O_2 + 2CO_2 = O_2\uparrow + 2Na_2CO_3$

Химические свойства кислорода

Кислород — сильный окислитель. По химической активности уступает только фтору. Образует соединения со всеми элементами, кроме He, Ne и Ar. Непосредственно реагирует с большинством простых веществ при обычных условиях или при нагревании, а также в присутствии катализаторов (исключение — Au, Pt, Hal_2, благородные газы). Реакции с участием O_2 в большинстве случаев **экзотермичны**, часто протекают в режиме горения, иногда — взрыва. В результате реакций образуются соединения, в которых атомы кислорода, как правило, имеют С. О. –2:

$$\boxed{O_2 + 4\bar{e} \longrightarrow 2O^{2}}$$

Окисление щелочных металлов	$4Li + O_2 = 2Li_2\overset{-2}{O}$ оксид лития $2Na + O_2 = Na_2\overset{-1}{O_2}$ пероксид натрия $K + O_2 = K\overset{-1/2}{O_2}$ супероксид калия
Окисление всех металлов, кроме Au, Pt	$Me + O_2 \longrightarrow Me_x\overset{-2}{O_y}$ оксиды
Окисление неметаллов, кроме галогенов и благородных газов	$N_2 + O_2 \overset{T}{\rightleftarrows} 2NO - Q$ $S + O_2 \overset{T}{=} SO_2$ $4P + 5O_2 \overset{T}{=} 2P_2O_5$ $C + O_2 \overset{T}{=} CO_2$ $Si + O_2 \overset{T}{=} SiO_2$
Окисление водородных соединений неметаллов и металлов	$4HI + O_2 = 2I_2 + 2H_2O$ $2H_2S + 3O_2 \overset{T}{=} 2SO_2 + 2H_2O$ $4NH_3 + 3O_2 \overset{T}{=} 2N_2 + 6H_2O$ $4NH_3 + 5O_2 \overset{T}{\underset{кат.}{=}} 4NO + 6H_2O$ $2PH_3 + 4O_2 = P_2O_5 + 3H_2O$ $SiH_4 + 2O_2 = SiO_2 + 2H_2O$ $C_xH_y + O_2 \overset{T}{\longrightarrow} CO_2 + H_2O$ $MeH_x + 3O_2 \longrightarrow Me_xO_y + H_2O$
Окисление низших оксидов и гидроксидов поливалентных металлов и неметаллов	$4FeO + O_2 = 2Fe_2O_3$ $4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3$ $2SO_2 + O_2 \overset{кат.,T}{\rightleftarrows} 2SO_3$ $4NO_2 + O_2 + 2H_2O = 4HNO_3$
Окисление сульфидов металлов	$4FeS_2 + 11O_2 \overset{T}{=} 8SO_2 + 2Fe_2O_3$
Окисление органических веществ. Все органические соединения горят, окисляясь кислородом воздуха. Продуктами	Кроме реакций полного окисления (горения) возможны также реакции неполного окисления. Примеры реакций неполного окисления органических веществ:

окисления различных элементов, входящих в их молекулы, являются: $C \longrightarrow CO_2$ $H \longrightarrow H_2O$ $Hal \longrightarrow Hal_2$ $N \longrightarrow N_2$ $P \longrightarrow P_2O_5$ $S \longrightarrow SO_2$	1) *каталитическое* окисление алканов $C_nH_{2n+2} \xrightarrow{+O_2}$ $C_nH_{2n+1}OH$ (спирты); $C_nH_{2n+1}C{=}O{-}H$ (альдегиды); $C_nH_{2n+1}C{=}O{-}OH$ (кислоты) 2) *каталитическое* окисление алкенов $2CH_2{=}CH_2 + O_2 \xrightarrow[Ag]{T} 2CH_2{-}CH_2$ (O) эпоксиэтан 3) окисление спиртов $2R{-}CH_2OH + O_2 \longrightarrow 2RC{=}O{-}H + 2H_2O$ 4) окисление альдегидов $2R{-}C{=}O{-}H + O_2 \longrightarrow 2R{-}C{=}O{-}OH$
Озон O_3 — более сильный окислитель, чем O_2, так как в процессе реакции его молекулы распадаются с образованием *атомарного кислорода*. Чистый O_3 — газ синего цвета, очень ядовит.	$K + O_3 = KO_3$ озонид калия, красного цвета. $PbS + 2O_3 = PbSO_4 + O_2\uparrow$ (черный) (белый) $2KI + O_3 + H_2O = I_2\downarrow + 2KOH + O_2\uparrow$ Последняя реакция используется для качественного и количественного определения озона.

Сера

Характеристика элемента	$_{16}$**S** $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ A_r 32,066 — Изотопы: **ЭО 2,5** — ^{32}S (95,084 %) ^{34}S (4,16 %) ^{33}S и ^{36}S (< 1 %)

Кларк в земной коре 0,05 % по массе. Формы нахождения:

1) самородная сера (свободная S);
2) S^{2-} (H_2S и сульфиды металлов);
3) S^{+6} (сульфаты Ba и Ca);
4) в составе белков, витаминов.

Сера — типичный неметалл, р-элемент. Устойчивые С. О. в соединениях –2, +4, +6.

Отличительное свойство — способность образовывать прочные гомоатомные связи–S–S–S–, что приводит к существованию линейных и циклических цепей.

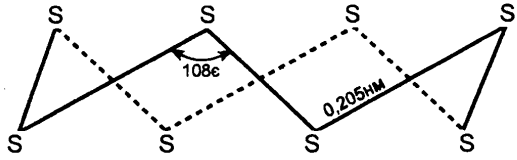
Важнейшие S-содержащие вещества

$\overset{-2}{S}$	$\overset{0}{S}$	$\overset{+4}{S}$	$\overset{+6}{S}$
восстановители	окислительно-восстановительная двойственность		окислители
H_2S сероводород Me_xS_y сульфиды CS_2 сероуглерод	S_x свободная сера, большое число аллотропов (x = 3 – 20)	SO_2 сернистый ангидрид H_2SO_3 сернистая кислота $Me_x(SO_3)_y$ сульфиты	SO_3 серный ангидрид H_2SO_4 серная кислота $Me_x(SO_4)_y$ сульфаты

Свободная сера
Аллотропия. Физические свойства

Аллотропные модификации

Ромбическая α — S_8	Моноклинная β — S_8	Пластическая
Тв. крист. в-во лимонно-желтого цвета; н. р. в H_2O, х. р. в сероуглероде, ацетоне, бензоле.	Существует при T ≥ 95°C. Отличается от α — S_8 взаимной ориентацией октаэдров S_8 в кристаллической решетке.	Длинные зигзагообразные цепи ...S–S–S–S–S...

	 *Строение молекул ромбической и моноклинной серы*
Получение серы	1. Извлечение самородной серы из ее месторождений 2. Переработка природных газов, содержащих H_2S (окисление при недостатке O_2). 3. В лаборатории серу получают взаимодействием SO_2 и H_2S в водном растворе: $SO_2 + 2H_2S = 3S\downarrow + 2H_2O$

Химические свойства серы

При об. Т твердофазная сера малореакционноспособна. Однако при нагревании, и особенно в расплавленном состоянии, сера ведет себя как очень химически активное вещество.

Сера — окислитель $\boxed{S + 2\bar{e} \longrightarrow S^{-2}}$	Для завершения октета на внешнем слое атомы серы принимают недостающие 2 электрона и в состоянии S^{-2} образуют ионные и ковалентные связи с водородом, металлами и некоторыми неметаллами.
Реакции с металлами	1) Сера непосредственно соединяется с большинством Ме (кроме Pt, Au), образуя *сульфиды*. С некоторыми Ме реакция протекает при об. Т, например: $S + Cu = CuS$ $S + 2Ag = Ag_2S$ $S + Hg = HgS$ С железом и многими другими Ме сера реагирует при нагревании: $S + Fe \overset{T}{=} FeS$

Реакции с менее ЭО неметаллами	$S + H_2 \xrightarrow{150°C} H_2S$ сероводород $2S + C = CS_2$ сероуглерод (пары) $3S + 2P \xrightarrow{\text{сплавление}} P_2S_3$ сульфид фосфора (III)
Сера — восстановитель $\overset{0}{S} - 4\bar{e} \longrightarrow \overset{+4}{S}$ $\overset{0}{S} - 6\bar{e} \longrightarrow \overset{+6}{S}$ *Реакции с более ЭО неметаллами.* (Непосредственно сера не взаимодействует с азотом и йодом.)	В соединениях с более ЭО элементами атомы серы находятся в положительно заряженном состоянии. Практически важными являются реакции соединения серы с кислородом. При об. условиях сера горит на воздухе, окисляясь кислородом до диоксида серы: $S + O_2 = SO_2$ Высший оксид SO_3 образуется при окислении серы или SO_2 кислородом *в присутствии катализаторов:* $2S + 3O_2 \xrightarrow[Pt,\ V_2O_5]{T} 2SO_3$ триоксид серы (оксид серы (VI)). Сера непосредственно соединяется с фтором (при об. Т) и с хлором (расплавленная сера): $S + 3F_2 = SF_6$ гексафторид серы $2S + Cl_2 \xrightarrow{130°C} S_2Cl_2$ дитиодихлорид $S_2Cl_2 + Cl_2 = 2SCl_2$ дихлорид серы (избыток)
Реакции со сложными веществами — сильными окислителями	Сильные окислители (HNO_3, H_2SO_4 конц., $K_2Cr_2O_7$ и др.) окисляют свободную серу до SO_2 или H_2SO_4: $S + 2HNO_3 \xrightarrow{T} H_2SO_4 + 2NO\uparrow$ разб. $S + 6HNO_3 = H_2SO_4 + 6NO_2\uparrow + 2H_2O$ конц. $S + 2H_2SO_4 = 3SO_2\uparrow + 2H_2O$ конц. $S + K_2Cr_2O_7 \xrightarrow{\text{сплавление}} Cr_2O_3 + K_2SO_4$
Диспропорционирование серы в растворах щелочей	$3\overset{0}{S} + 6NaOH = 2Na_2\overset{-2}{S} + Na_2\overset{+4}{S}O_3 + 3H_2O$

Соединения серы (II)

Сероводород и сульфиды

Строение молекул H_2S	Химическое строение молекул H_2S аналогично строению молекул H_2O: $S\begin{smallmatrix}\diagup H\\ \diagdown H\end{smallmatrix}$ (угловая форма). Но, в отличие от воды, молекулы H_2S малополярны; водородные связи между ними не образуются; прочность молекул значительно ниже.
Физические свойства	При об. Т H_2S — бесцв. газ с чрезвычайно неприятным удушливым запахом, очень ядовитый (при концентрации > 3 г/м^3 вызывает смертельное отравление). Сероводород тяжелее воздуха, легко конденсируется в бесцв. жидкость. H_2S растворим в воде (при об. Т в 1 л H_2O растворяется ~ 2,5 л газа).
Сероводород в природе	H_2S присутствует в вулканических и подземных газах, в воде серных источников. Он образуется при гниении белков, содержащих серу, а также выделяется в процессе жизнедеятельности многочисленных микроорганизмов.
Способы получения	1. Синтез из простых веществ: $S + H_2 \overset{T}{=} \mathbf{H_2S}$ 2. Действие неокисляющих кислот на сульфиды металлов: $FeS + 2\,HCl = \mathbf{H_2S}\uparrow + FeCl_2$ 3. Действие конц. H_2SO_4 (без избытка) на щел. и щел.-зем. Ме: $5H_2SO_4 + 8Na = \mathbf{H_2S}\uparrow + 4Na_2SO_4 + 4H_2O$ конц. 4. Образуется при необратимом гидролизе некоторых сульфидов: $Al_2S_3 + 6H_2O = 3\mathbf{H_2S}\uparrow + 2Al(OH)_3\downarrow$
Химические свойства H_2S H_2S — сильный восстановитель	Взаимодействие H_2S с окислителями приводит к образованию различных веществ (S, SO_2, H_2SO_4), в зависимости от силы и концентрации окислителя, от температуры и ряда других факторов: $H_2\overset{-2}{S} \xrightarrow{-2e} \overset{0}{S}$ $H_2\overset{-2}{S} \xrightarrow{-6e} \overset{+4}{S}$ $H_2\overset{-2}{S} \xrightarrow{-8e} \overset{+6}{S}$

Реакции с простыми веществами-окислителями	Окисление кислородом воздуха: $2H_2S + 3O_2$ (избыток) $= 2SO_2\uparrow + 2H_2O$ $2H_2S + O_2$ (недостаток) $= 2S\downarrow + 2H_2O$ Окисление галогенами: $H_2S + Br_2 = S\downarrow + 2HBr$
Реакции с окисляющими кислотами (HNO_3, H_2SO_4 конц.).	$3\mathbf{H_2S} + 8HNO_3$ (разб.) $= 3\mathbf{H_2SO_4} + 8NO\uparrow + 4H_2O$ $\mathbf{H_2S} + 8HNO_3$ (конц.) $= \mathbf{H_2SO_4} + 8NO_2\uparrow + 4H_2O$ $\mathbf{H_2S} + H_2SO_4$ (конц.) $= \mathbf{S}\downarrow + SO_2\uparrow + 2H_2O$
Реакции с солями-окислителями	$5\mathbf{H_2S} + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 =$ $= 5\mathbf{S}\downarrow + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$ $5\mathbf{H_2S} + 6KMnO_4 + 9H_2SO_4 \overset{T}{=}$ $= 5\mathbf{SO_2}\uparrow + 6MnSO_4 + 3K_2SO_4 + 14H_2O$ $\mathbf{H_2S} + 2FeCl_3 = \mathbf{S}\downarrow + 2FeCl_2 + 2HCl$
Водный раствор H_2S проявляет свойства слабой кислоты (*сероводородная кислота*)	2-основная кислота H_2S диссоциирует ступенчато. 1-я ступень: $H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^-$ $K_{дисс.} = 5{,}7\cdot10^{-8}$ 2-я ступень: $HS^- \rightleftarrows H^+ + S^{2-}$ $K_{дисс.} = 1{,}3\cdot10^{-13}$ Для H_2S в водном растворе характерны реакции, общие для класса кислот, в которых она ведет себя как *слабая кислота*. Взаимодействует: а) *с активными металлами* $H_2S + Mg = H_2\uparrow + MgS$ б) *с малоактивными металлами* (Ag, Cu, Hg) в присутствии окислителей $2H_2S + 4Ag + O_2 = 2Ag_2S\downarrow + 2H_2O$ в) *с основными оксидами* $H_2S + BaO = BaS + H_2O$ г) *со щелочами* $H_2S + NaOH$ (недостаток) $= NaHS + H_2O$ $H_2S + 2NaOH$ (избыток) $= Na_2S + 2H_2O$ д) *с аммиаком* $H_2S + 2NH_3$ (избыток) $= (NH_4)_2S$

Особенности реакций H_2S с солями сильных кислот	Несмотря на то, что сероводородная кислота — очень слабая, она реагирует с *некоторыми* солями сильных кислот, например: $CuSO_4 + H_2S = CuS\downarrow + H_2SO_4$ Реакции протекают в тех случаях, если образующийся сульфид Ме нерастворим не только в воде, но и в сильных кислотах.
Качественная реакция на сульфид-анион S^{2-} и на H_2S	Одна из таких реакций используется для обнаружения анионов S^{2-} и сероводорода: $H_2S + Pb(NO_3)_2 = 2HNO_3 + PbS\downarrow$ черный осадок. Газообразный H_2S обнаруживают с помощью влажной бумаги, смоченной раствором $Pb(NO_3)_2$, которая чернеет в присутствии H_2S.
Сульфиды	Сульфидами называют бинарные соединения серы с менее ЭО элементами, в том числе с некоторыми неметаллами (C, Si, P, As и др.). Наибольшее значение имеют сульфиды металлов, поскольку многие из них представляют собой природные соединения и используются как сырье для получения свободных металлов, серы, диоксида серы.
Обратимый гидролиз растворимых сульфидов	Сульфиды щел. Ме и аммония х. р. в H_2O, но в водном растворе они подвергаются гидролизу в очень значительной степени: $S^{2-} + H_2O \rightleftarrows HS^- + OH^-$. Поэтому растворы сульфидов имеют сильнощелочную реакцию. Сульфиды щел.-зем. Ме и Mg, взаимодействуя с водой, подвергаются полному гидролизу и переходят в растворимые кислые соли — *гидросульфиды*: $2CaS + 2HOH = Ca(HS)_2 + Ca(OH)_2$. При нагревании растворов сульфидов гидролиз протекает и по 2-й ступени: $HS^- + H_2O \rightleftarrows H_2S\uparrow + OH^-$
Необратимый гидролиз сульфидов	Сульфиды некоторых металлов подвергаются необратимому гидролизу и полностью разлагаются в водных растворах, например: $Al_2S_3 + 6H_2O = 3H_2S\uparrow + 2Al(OH)_3\downarrow$ Аналогичным образом разлагаются Cr_2S_3, Fe_2S_3.

Нерастворимые сульфиды	Большинство сульфидов тяжелых металлов в воде практически не растворяются и поэтому гидролизу не подвергаются. Некоторые из них растворяются под действием сильных кислот, например: $FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S\uparrow$ $ZnS + 2HCl = ZnCl_2 + H_2S\uparrow$ Сульфиды Ag_2S, HgS, Hg_2S, PbS, CuS не растворяются не только в воде, но и во многих кислотах.
Окислительный обжиг сульфидов	Окисление сульфидов кислородом воздуха при высокой T является важной стадией переработки сульфидного сырья. Примеры: $2ZnS + 3O_2 \overset{T}{=} 2ZnO + 2SO_2\uparrow$ $4FeS_2 + 11O_2 \overset{T}{=} 2Fe_2O_3 + 8SO_2\uparrow$
Способы получения сульфидов	1. Непосредственное соединение простых веществ: $Fe + S \overset{T}{=} FeS$; 2. Взаимодействие H_2S с растворами щелочей: $H_2S + 2NaOH = 2H_2O + Na_2S$ сульфид натрия $H_2S + NaOH = H_2O + NaHS$ гидросульфид натрия 3. Взаимодействие H_2S или $(NH_4)_2S$ с растворами солей: $H_2S + CuSO_4 = CuS\downarrow + H_2SO_4$ $H_2S + 2AgNO_3 = Ag_2S\downarrow + 2HNO_3$ 4. Восстановление сульфатов прокаливанием с углем: $Na_2SO_4 + 4C = Na_2S + 4CO$ Этот процесс используют для получения сульфидов щелочных и щел.-зем. металлов.

Соединения серы (IV)

SO_2 — оксид серы (IV) **Физические свойства**	SO_2 — диоксид серы, сернистый газ, сернистый ангидрид. При об. Т — бесцв. газ с резким запахом, х. р. в H_2O (в 1 л воды при 20°С растворяется ~ 40 л SO_2).
Способы получения	1. Окисление кислородом серы, сероводорода, сульфидов (уравнения см. выше). 2. Термическое разложение сульфитов. $CaSO_3 \overset{T}{=} CaO + SO_2\uparrow$ 3. Действие сильных кислот на сульфиты $Na_2SO_3 + 2HCl = SO_2\uparrow + H_2O + 2NaCl$ 4. Взаимодействие конц. H_2SO_4 с восстановителями, например: $2H_2SO_4 + Cu = SO_2\uparrow + CuSO_4 + 2H_2O$
Химические свойства **SO_2 —** *кислотный оксид*	При растворении SO_2 в воде происходит его *частичное* соединение с молекулами воды — образуется *слабая сернистая кислота*. В водном растворе устанавливаются равновесия: $SO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2SO_3 \rightleftarrows$, $\rightleftarrows H^+ + HSO_3^- \rightleftarrows 2H^+ + SO_3^{2-}$ При об. условиях равновесие сильно смещено влево.
Взаимодействие с основными оксидами и щелочами	$SO_2 + CaO \overset{T}{=} CaSO_3$ — сульфит кальция $SO_2 + NaOH = NaHSO_3$ — гидросульфит натрия $SO_2 + 2NaOH = H_2O + Na_2SO_3$ — сульфит натрия
SO_2 — активный восстановитель **$S^{+4} - 2\bar{e} \rightarrow S^{+6}$**	Диоксид серы окисляется в газовой фазе до SO_3: $2SO_2 + O_2 \underset{кат.}{\overset{T}{=}} 2SO_3$ $SO_2 + O_3 = SO_3 + O_2$ $SO_2 + NO_2 = SO_3 + NO$

	На свету легко окисляется хлором: $SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2$ хлористый сульфурил В водных растворах при окислении SO_2 образуется серная кислота H_2SO_4: $SO_2 + 2HNO_3 = H_2SO_4 + 2NO_2\uparrow$ $SO_2 + H_2O_2 = H_2SO_4$ Обесцвечивание окрашенных окислителей ($KMnO_4$ и Br_2) — качественная р-ция для распознавания SO_2 (например, отличие его от CO_2, CO, CH_4 и многих других газов): $SO_2 + Br_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HBr$ $3SO_2 + 2KMnO_4 + 4H_2O = 3H_2SO_4 + 2MnO_2\downarrow + 2KOH$
SO_2 — окислитель (при взаимодействии с сильными восстановителями). $S^{+4} + 4\bar{e} \longrightarrow S^{\circ}$	Продуктом восстановления SO_2 чаще всего является свободная сера. $SO_2 + 2H_2S \overset{T}{=} 3S\downarrow + 2H_2O$ $SO_2 + 2CO \xrightarrow[Al_2O_3]{500°C} S + 2CO_2$
H_2SO_3 — сернистая кислота	В свободном состоянии не выделена. Очень непрочное соединение. Образуется при растворении SO_2 в воде. Обладает свойствами слабой кислоты.
Сульфиты и гидросульфиты	2-х основная сернистая кислота образует при взаимодействии со щелочами 2 ряда солей: нормальные (средние) — сульфиты $Me_x(SO_3)_y$ и кислые — гидросульфиты $Me(HSO_3)_x$. Сульфиты щел. Ме и аммония растворимы в воде. Сульфиты остальных Ме нерастворимы в воде (или не существуют). Гидросульфиты Ме х. р. в H_2O, некоторые из них существуют только в растворе, например, $Ca(HSO_3)_2$.
Гидролиз сульфитов	Водные растворы сульфитов вследствие гидролиза имеют щелочную среду (окрашивают лакмус в синий цвет). $SO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HSO_3^- + OH^-$ $Na_2SO_3 + H_2O \rightleftarrows NaHSO_3 + NaOH$

Химические свойства сульфитов I. Не окислительно-восстановительные реакции	1. Взаимодействие с сильными кислотами: $Na_2SO_3 + 2HCl = 2NaCl + SO_2\uparrow + H_2O$ $NaHSO_3 + HCl = NaCl + SO_2\uparrow + H_2O$ Оба типа солей разлагаются сильными кислотами, при этом слабая сернистая кислота вытесняется в виде SO_2 и H_2O. 2. Термическое разложение сульфитов: $CaSO_3 \overset{T}{=} CaO + SO_2\uparrow$ 3. Нормальные сульфиты в водных растворах, содержащих избыток SO_2, превращаются в гидросульфиты $CaSO_3 + SO_2 + H_2O = Ca(HSO_3)_2$ Благодаря этой реакции нерастворимые в воде сульфиты превращаются в растворимые гидросульфиты. 4. Ионно-обменные реакции с другими солями, приводящие к образованию нерастворимых сульфитов: $Na_2SO_3 + ZnCl_2 = ZnSO_3\downarrow + 2NaCl$
II. Окислительно-восстановительные реакции	Сульфиты, подобно SO_2, могут быть и восстановителями, и окислителями, поскольку атомы серы в анионах SO_3^{2-} находятся в промежуточной С. О. +4.
Сульфиты как восстановители	В водных растворах и сульфиты, и гидросульфиты легко окисляются до сульфатов. Примеры реакций: $Na_2\overset{+4}{S}O_3 + \underbrace{\overset{0}{Br_2} + H_2O}_{\text{бромная вода}} = Na_2\overset{+6}{S}O_4 + 2H\overset{-1}{Br}$ $5K_2SO_3 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 =$ $= 6K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O$ Даже твердые сульфиты при хранении на воздухе медленно окисляются до сульфатов: $2Na_2SO_3 + O_2 = 2Na_2SO_4$
Сульфиты как окислители	Эти реакции не столь многочисленны. При нагревании сухих сульфитов с такими активными восстановителями, как C, Mg, Al, Zn, они переходят в сульфиды: $Na_2SO_3 + 3C = Na_2S + 3CO\uparrow$

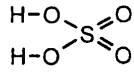
Диспропорционирование сухих сульфитов	При нагревании до высоких Т сульфиты медленно превращаются в смесь сульфатов и сульфидов: $4K_2\overset{+4}{S}O_3 \overset{T}{=} 3K_2\overset{+6}{S}O_4 + K_2\overset{-2}{S}$

Соединения серы (VI)

SO_3 — оксид серы (VI) **Физические свойства**	SO_3 — триоксид серы, серный ангидрид. При об. Т — жидкость (бесцв.) с т. кип. ~ 45° С. Серный ангидрид х. р. в воде, химически с ней взаимодействует, образуя серную кислоту. Реакция очень экзотермична.
Способы получения	1. Промышленный: $2SO_2 + O_2 \xrightleftharpoons[Pt,\ V_2O_5]{400–500°C} 2SO_3$ Эта реакция — промежуточная стадия при производстве H_2SO_4. 2. Лабораторные: а) $Na_2S_2O_7 \overset{T}{=} SO_3\uparrow + Na_2SO_4$ пиросульфат натрия б) $Fe_2(SO_4)_3 \overset{T}{=} 3SO_3\uparrow + Fe_2O_3$
Химические свойства *SO_3 — кислотный оксид*	Как типичный кислотный оксид взаимодействует с водой, основными оксидами и щелочами: а) $SO_3 + H_2O = H_2SO_4$ серная кислота $2SO_3 + H_2O = H_2S_2O_7$ пиросерная кислота б) $SO_3 + CaO = CaSO_4$ в) $SO_3 + NaOH = NaHSO_4$ $SO_3 + 2NaOH = Na_2SO_4 + H_2O$
SO_3 — очень сильный окислитель	$\overset{+6}{S}O_3 + H_2\overset{-2}{S} = \overset{+4}{S}O_2 + H_2O$ $5\overset{+6}{S}O_3 + 2\overset{0}{P} = 5\overset{+5}{S}O_2 + \overset{+5}{P_2}O_5$
SO_3 — эффективный водоотнимающий агент	Вследствие сильного сродства к воде серный ангидрид часто отнимает от веществ *химически связанную воду*, например, обугливает органические соединения: $SO_3 + C_6H_{12}O_6 = SO_3 \cdot 6H_2O + 6C$

Образование олеума — сильнейшего окислителя	SO_3 обладает необычным свойством — неограниченно растворяется в конц. H_2SO_4, при этом образуется смесь полисерных кислот (**олеум**): $nSO_3 + H_2SO_4 = H_2SO_4 \cdot nSO_3$

Серная кислота

Состав и строение молекул	Молекулярная формула $H_2\overset{+6}{S}O_4$ Графическая формула  Очень прочные молекулы.
Физические свойства	Безводная H_2SO_4 при об. условиях — бесцв. маслянистая жидкость, не имеющая запаха, нелетучая (т. пл. 10°С; т. кип. 280°С). Плотность жидкой H_2SO_4 почти вдвое больше, чем у воды ($\rho_{98\ \%\text{-ной}\ H_2SO_4} = 1{,}84$ г/см^3). Серная кислота растворяется в воде в неограниченных количествах; при этом выделяется большое количество теплоты, так как происходит образование гидратов $H_2SO_4 \cdot nH_2O$.
Способы получения	I. *Контактный метод* (основной) 1-я стадия: $\underset{\text{пирит}}{4FeS_2} + 11O_2 \overset{T}{=} 2Fe_2O_3 + 8\mathbf{SO_2}\uparrow$ $\overset{+2}{Fe} - 1\bar{e} \longrightarrow \overset{+3}{Fe}$ $2\overset{-1}{S} - 10\bar{e} \longrightarrow 2\overset{+4}{S}$ } $-11\bar{e}$ | 4 $\overset{0}{O_2} + 4\bar{e} \longrightarrow 2\overset{-2}{O}$ | $+4\bar{e}$ | 11 2-я стадия: $2\overset{+4}{S}O_2 + O_2 \xrightarrow[Pt,\ V_2O_5]{T} 2\overset{+2}{S}O_3$ 3-я стадия: $SO_3 + H_2O = \mathbf{H_2SO_4}$ Растворение SO_3 практически проводят в конц.H_2SO_4. II. *Нитрозный метод* (устаревший) $SO_2 + NO_2 + H_2O = H_2SO_4 + NO\uparrow$

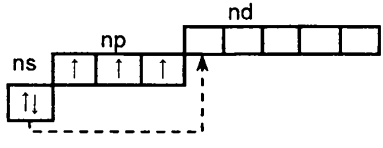
Химические свойства *H_2SO_4 — сильная кислота*	Ступенчатая диссоциация: 1-я ступень: $H_2SO_4 \longrightarrow H^+ + HSO_4^-$ 2-я ступень: $HSO_4^- \rightleftarrows H^+ + SO_4^{2-}$ Можно считать, что в разбавленных растворах H_2SO_4 диссоциирована полностью: $H_2SO_4 \longrightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$ Химические свойства разбавленной и концентрированной ($\omega > 70$ %) H_2SO_4 различаются.
Разбавленная H_2SO_4 *проявляет общие свойства кислот, обусловленные наличием H^+*	Разбавленная H_2SO_4 взаимодействует: а) *с Ме (до Н)*: $H_2SO_4 + Zn = H_2\uparrow + ZnSO_4$ б) *с основными и амфотерными оксидами*: $H_2SO_4 + MgO = MgSO_4 + H_2O$ $3H_2SO_4 + Al_2O_3 = Al_2(SO_4)_3 + 3H_2O$ в) *с основаниями и амфотерными гидроксидами*: $H_2SO_4 + Ca(OH)_2 = CaSO_4 + 2H_2O$ $3H_2SO_4 + 2Al(OH)_3 = Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O$ г) *с солями слабых кислот*: $H_2SO_4 + Na_2CO_3 = Na_2SO_4 + CO_2\uparrow + H_2O$ д) *с аммиаком*: $H_2SO_4 + NH_3 = NH_4HSO_4$ $H_2SO_4 + 2NH_3 = (NH_4)_2SO_4$
Концентрированная H_2SO_4 — *сильный окислитель*	Анионы SO_4^{2-} в конц. H_2SO_4 обладают сильным окисляющим действием: $(\overset{+6}{S}O_4)^{2-} \xrightarrow{+2\bar{e}} \overset{+4}{S}O_2\uparrow$ $(\overset{+6}{S}O_4)^{2-} \xrightarrow{+6\bar{e}} \overset{0}{S}$ $(\overset{+6}{S}O_4)^{2-} \xrightarrow{+8\bar{e}} H_2\overset{-2}{S}\uparrow$ при увеличении активности восстановителя

Окисление металлов	Конц. H_2SO_4 растворяет не только металлы, расположенные в ряду напряжений до водорода, но и такие малоактивные металлы, как Cu, Hg, Ag. H_2 при этом не выделяется, поскольку *роль окислителя в конц. H_2SO_4* играют анионы SO_4^{2-}, а не ионы H^+. Продукты восстановления H_2SO_4 зависят от активности металла: а) реакции с мало- и среднеактивными Ме $2H_2SO_4 + \mathbf{Cu} = CuSO_4 + \mathbf{SO_2}\uparrow + 2H_2O$; б) реакции с активными Ме $4H_2SO_4 + 3\mathbf{Zn} = 3ZnSO_4 + \mathbf{S}\downarrow + 4H_2O$; в) реакции со щел. и щел.-зем. Ме $5H_2SO_4 + 8\mathbf{Na} = 4Na_2SO_4 + \mathbf{H_2S}\uparrow + 4H_2O$
Пассивация Al, Fe, Cr	Очень концентрированная H_2SO_4 при об. Т не растворяет некоторые металлы, в т. ч. Al, Fe, Cr, поскольку она способствует образованию на их поверхности защитной пленки. Эти металлы медленно растворяются в кипящей конц. H_2SO_4.
Окисление некоторых неметаллов (C, S)	Аморфный углерод и порошкообразная сера медленно окисляются горячей конц. H_2SO_4: $2H_2\overset{+6}{S}O_4 + \overset{0}{S} = 3\overset{+4}{S}O_2\uparrow + 2H_2O$ $2H_2\overset{+6}{S}O_4 + \overset{0}{C} = 2\overset{+4}{S}O_2\uparrow + \overset{+2}{C}O_2\uparrow + 2H_2O$
Конц. H_2SO_4 — сильный водоотнимающий агент	Обугливает сахар, бумагу, дерево, волокна, отнимая у них воду, входящую в состав молекул, например: $C_n(H_2O)_m + H_2SO_4 \longrightarrow C + H_2SO_4 \cdot xH_2O$ Благодаря этому свойству конц. H_2SO_4 используется в органическом синтезе в реакциях дегидратации, этерификации и т. д.
Конц. H_2SO_4 и олеум — сульфирующие агенты в органическом синтезе	Примеры реакций: $C_6H_6 + H_2SO_4 \xrightarrow{T} C_6H_5SO_3H + H_2O$ бензол — сульфобензол $C_2H_6 + H_2SO_4 \xrightarrow{T} C_2H_5SO_3H + H_2O$ этан — сульфоэтан

Сульфаты и гидросульфаты	Будучи 2-основной кислотой, H_2SO_4 образует 2 ряда солей: *нормальные* (*средние*) — сульфаты $Me_x(SO_4)_y$ и *кислые* — гидросульфаты $MeHSO_4$ (Me — щелочной металл).
Растворимость в воде	Большинство сульфатов и все гидросульфаты хорошо растворяются в воде. Трудно растворимыми являются сульфаты щел.-зем. Me, $PbSO_4$, Ag_2SO_4.
Термическая устойчивость	Сульфаты щел. и щел.-зем. Me термически устойчивы. Сульфаты многих других металлов при нагревании до температур красного каления разлагаются по схемам: $Fe_2(SO_4)_3 \xlongequal{700–800°C} Fe_2O_3+3SO_3\uparrow$ $2Cr_2(SO_4)_3 \xlongequal{T>1000°C} 2Cr_2O_3+6SO_2\uparrow+3O_2$ Гидросульфаты при нагревании выше т. пл. разлагаются в 2 стадии: $2NaHSO_4 \xlongequal{T} H_2O + Na_2S_2O_7$ пиросульфат Na $Na_2S_2O_7 \xlongequal{T} Na_2SO_4 + SO_3\uparrow$
Способы получения	1. Растворение металлов в разб. и конц. H_2SO_4. 2. Взаимодействие H_2SO_4 с оксидами Me и основаниями. 3. Взаимодействие H_2SO_4 с солями слабых и летучих кислот. 4. Ионнообменные реакции между солями. 5. Окисление сульфитов или сульфидов.
Образование купоросов и квасцов	*Купоросы* — сульфаты, содержащие кристаллизационную воду (кристаллогидраты). Примеры: $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. *Квасцы* — кристаллогидраты двойных сульфатов состава $\overset{+1}{M}\overset{+3}{M}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (или $\overset{+1}{M_2}SO_4 \cdot \overset{+3}{M_2}(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$), где $\overset{+1}{M} = Na^+, K^+, NH_4^+$ и др.; $M^{+3} = Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}$ и др. Например: алюмокалиевые квасцы — $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ железоаммонийные квасцы — $\overset{+1}{Me}\overset{+3}{Fe}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ По составу похожа на квасцы *соль Мора* — $(\overset{+1}{NH_4})_2\overset{+2}{Fe}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$

1.4.5. Главная подгруппа V группы

Общая характеристика подгруппы

Характеристика элементов	$_{7}N$ $1s^2\mathbf{2s^2}\mathbf{2p^3}$ $_{15}P$ [Ne]$\mathbf{3s^2}\mathbf{3p^3}$ $_{33}As$ [Ar]$3d^{10}\mathbf{4s^2}\mathbf{4p^3}$ $_{51}Sb$ [Kr]$4d^{10}\mathbf{5s^2}\mathbf{5p^3}$ $_{83}Bi$ [Xe]$4f^{14}5d^{10}\mathbf{6s^2}\mathbf{6p^3}$ Сходство элементов: — одинаковая структура внешнего электронного слоя атомов ns^2np^3; — p-элементы; — высшая с. о. равна +5; — низшая с. о. равна -3 (для Sb и Bi малохарактерна). Для элементов главной подгруппы V группы иногда используется групповое название «пниктогены», введенное по аналогии с термином «галогены» и «халькогены» и образованное от символов элементов фосфора P и азота N.
Валентные состояния атомов	Для атомов P, As, Sb, Bi возможны 2 валентных состояния: — основное $\mathbf{ns^2np^3}$ — возбужденное $\mathbf{ns^1np^3nd^1}$ 
Отличие азота от других элементов подгруппы	1. В связи с отсутствием в атоме азота d-орбиталей на внешнем электронном слое число ковалентных связей, образуемых атомом азота по обменному механизму, не может быть больше 3-х. 2. Наличие неподеленной электронной пары на 2s-подуровне атома азота обусловливает возможность образования ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму. Таким образом, высшая валентность N равна IV. 3. В соединениях с кислородом азот проявляет степени окисления +1, +2, +3, +4, +5.
Вертикальное изменение свойств элементов и образуемых ими простых веществ	В отличие от галогенов и халькогенов, в главной подгруппе V группы наблюдается более резкое изменение свойств элементов и образуемых ими простых веществ по мере увеличения заряда ядра и радиуса атомов: $\underbrace{N_2\text{ (газ)} \quad P\text{ (тв.)} \quad As\text{ (тв.)}}_{\text{неметаллы}}$ Sb (тв.) — металл с некоторыми признаками неметалличности; Bi (тв.) — металл

Оксиды и гидроксиды	Азот и его кислородные соединения рассматриваются отдельно, в силу целого ряда отличий.			
$Э_2O_3$ и соответствующие гидроксиды	$P_2O_3(P_4O_6)$ кислотный оксид	As_2O_3 кислотный оксид с признаками амфотерности	Sb_2O_3 амфотерный оксид	Bi_2O_3 основный оксид
	$HPO_2(H_3PO_3)$ слабая к-та	$HAsO_2(H_3AsO_3)$ слабая к-та	$Sb(OH)_3$ амфотерный гидроксид	$Bi(OH)_3$ основание
$Э_2O_5$ и соответствующие гидроксиды	$P_2O_5(P_4O_{10})$ кислотный оксид $HPO_3(H_3PO_4)$	As_2O_5 кислотный оксид H_3AsO_4	Sb_2O_5 кислотный оксид $H[Sb(OH)_6]$	Bi_2O_5 амфотерный непрочный —
	слабые кислоты →			
	Кислотные свойства ослабевают Основные свойства усиливаются			
Соединения с водородом $ЭH_3$	Элементы гл. подгруппы V группы образуют летучие соединения с водородом, представляющие собой ядовитые газы с характерными запахами. Являются сильными восстановителями. В отличие от водородных соединений неметаллов VII и VI групп, в водных растворах не образуют ионов H^+, т. е. не проявляют кислотных свойств.			
	NH_3 аммиак	PH_3 фосфин	AsH_3 арсин	SbH_3 стибин → BiH_3 не получен
	Прочность молекул↓ Восстановительная способность↑ Растворимость в воде↓			

Азот и его соединения

$_7N$ $1s^2\mathbf{2s^2}2p^3$
A_r 14,0067
Изотопы:
^{14}N (99,635 %)
^{15}N (0,365 %)
ЭО 3,05

Кларк в земной коре 0,01 % по массе.

В атмосфере 78,09 % по объему (75,6 % по массе).

Азот входит в состав живой материи (белки, нуклеиновые кислоты и др. ОВ).

В гидросфере азот присутствует в виде нитратов (NO_3^-). Атомы азота занимают 5-е место по распространенности во Вселенной.

Важнейшие N-содержащие неорганические вещества

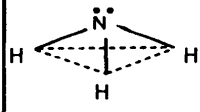
N^{-3}	N^{0}	N^{+1}	N^{+2}	N^{+3}	N^{+4}	N^{+5}
NH_3 Аммиак	N_2 свободный, молекулярный азот	N_2O низшие оксиды, несолеобразующие	NO	N_2O_3 непрочный NO NO_2	$NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$ кислотный оксид	N_2O_5 непрочный NO_2 O_2
NH_4Ac соли аммония Me_xN_y нитриды				HNO_2 азотистая кислота $Me(NO_2)_x$ нитриты		HNO_3 азотная кислота $Me(NO_3)_x$ нитраты

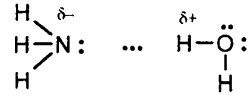
Свободный (молекулярный) азот

Строение молекулы	**N_2** — самая прочная из всех известных двухатомных молекул простых веществ. Атомы азота связаны между собой тремя ковалентными неполярными связями: одна из них — σ-связь, 2 — π-связи. Энергия разрыва связи очень велика.
Физические свойства	При об. T и атмосферном давлении N_2 — бесцв. газ, без запаха и вкуса, немного легче воздуха, очень плохо растворяется в воде. В жидкое состояние переводится с большим трудом ($T_{кип.}$ –196°C). Жидкий азот имеет большую теплоту испарения и применяется для создания низких температур (хладагент).
Способы получения	Азот присутствует в воздухе в свободном состоянии, поэтому *промышленный способ* получения заключается в разделении воздушной смеси **(ректификация жидкого воздуха).** В *лабораторных условиях* небольшие количества азота можно получить следующими способами: 1. Пропускание воздуха над раскаленной медью, которая поглощает кислород за счет реакции: $2Cu + O_2 = 2CuO$. Остается азот с примесями инертных газов. 2. Окислительно-восстановительное разложение некоторых солей аммония: $\overset{-3}{N}H_4\overset{+3}{N}O_2 \xlongequal{\sim 70°C} \overset{0}{N_2}\uparrow + 2H_2O$ $(\overset{-3}{N}H_4)_2\overset{+6}{Cr}_2O_7 \xlongequal{T} \overset{0}{N_2}\uparrow + \overset{+3}{Cr}_2O_3 + 4H_2O$ 3. Окисление аммиака и солей аммония: $4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O$ $8NH_3 + 3Br_2 = N_2 + 6NH_4Br$ $NH_4Cl + NaNO_2 \xlongequal{T} N_2 + NaCl + 2H_2O$

Химические свойства	Молекулярный азот — химически инертное вещество вследствие исключительно высокой устойчивости молекул N_2. Только реакции соединения с металлами протекают более или менее легко. Во всех остальных случаях для инициирования и ускорения реакций необходимо применять высокие температуры, искровые электрические разряды, ионизирующее излучение, катализаторы (Fe, Cr, V, Ti и их соединения).
Реакции с восстановителями (N_2 — окислитель)	1. *Взаимодействие с металлами:* $N_2 + 6\,Li \xlongequal{об.T} 2Li_3N$ $N_2 + 6\,Cs \xlongequal{T} 2Cs_3N$ $N_2 + 3Mg \xlongequal{T} Mg_3N_2$ Реакции образования *нитридов щел. и щел.-зем. Ме* протекают как с чистым азотом, так и при горении металлов на воздухе. 2. *Взаимодействие с водородом* (реакция имеет большое практическое значение): $N_2 + 3H_2 \xrightleftharpoons{кат., T, P} 2NH_3$ *аммиак* 3. *Взаимодействие с кремнием и углеродом* $2N_2 + 3Si \xlongequal{T} Si_3N_4$ *нитрид кремния* (IV) $N_2 + 2C \xlongequal{кат.T} (CN)_2$ *дициан* $2N_2 + 5C + 2Na_2CO_3 = 4NaCN + 3CO_2\uparrow$ *цианид натрия*
Реакции с окислителями (N_2 — восстановитель)	Эти реакции в обычных условиях не протекают. С фтором и другими галогенами азот непосредственно не взаимодействует, а с кислородом реакция происходит при температуре электрических искровых разрядов: $N_2 + O_2 \xrightleftharpoons{эл.разряды} 2NO - Q$ Реакция сильно обратимая; прямая протекает с поглощением тепла *(эндотермичная).*

Аммиак (нитрид водорода)

Строение молекулы NH_3	 Атом азота образует с атомами водорода 3 *полярные* ковалентные σ-связи за счет своих трех неспаренных электронов (B(N) = III, C. O. (N) = –3). Остающаяся неподеленная пара 2s-электронов способна участвовать в образовании 4-й ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму с атомами, имеющими вакантную орбиталь.

Физические свойства	При об. Т NH_3 — бесцв. газ с резким запахом, легче воздуха в 1,7 раза. Аммиак очень легко сжижается (т. кип. –33°С); жидкий NH_3 в некоторых отношениях подобен воде — хороший полярный растворитель, вызывает ионизацию растворенных в нем веществ.
Водный раствор аммиака	Аммиак очень хорошо растворяется в воде (при 20°С в 1 л H_2O растворяется ~ 700 л NH_3). 25%-ный водный раствор называют «*нашатырным спиртом*». Между молекулами NH_3 и H_2O возникают водородные связи:  Поэтому аммиак существует в водном растворе в виде гидрата $\mathbf{NH_3 \cdot H_2O}$.
Способы получения	I. *Промышленный синтез:* $3H_2 + N_2 \xrightleftharpoons{кат., T, P} 2NH_3 + Q$ Это один из важнейших процессов в химическом производстве. Реакция очень обратима; для смещения равновесия вправо необходимо очень высокое давление (до 1000 атм). II. В *лабораторных условиях* аммиак получают действием щелочей на твердые соли аммония: $2NH_4Cl_{тв.} + Ca(OH)_{2\,тв.} \overset{T}{=} \mathbf{2NH_3}\uparrow + CaCl_2 + 2H_2O$
Химические свойства $\mathbf{NH_3}$ — сильный восстановитель	$\mathbf{NH_3}$ очень реакционноспособное вещество. Реакции с его участием многочисленны и разнообразны по механизмам протекания. *Газообразный аммиак* взаимодействует: а) с кислородом (без катализатора) $4\overset{-3}{N}H_3 + 3\overset{0}{O_2} \overset{T}{=} 2\overset{0}{N_2} + 6H_2\overset{-2}{O}$ б) с кислородом (в присутствии катализаторов) $4\overset{-3}{N}H_3 + 5\overset{0}{O_2} \overset{Pt, T}{=\!=} 4\overset{+2}{N}O + 6H_2\overset{-2}{O}$ в) с галогенами $8\overset{-3}{N}H_3 + 3\overset{0}{Cl_2} = \overset{0}{N_2} + 6NH_4\overset{-1}{Cl}$ г) с оксидами малоактивных металлов $2\overset{-3}{N}H_3 + 3\overset{+2}{Cu}O \overset{T}{=} \overset{0}{N_2} + 3\overset{0}{Cu} + 3H_2O$ *Растворенный в воде аммиак* реагирует с различными окислителями, например: $10\overset{-3}{N}H_3 + 6K\overset{+7}{Mn}O_4 + 9H_2SO_4 =$ $= 5\overset{0}{N_2}\uparrow + 6\overset{+2}{Mn}SO_4 + 3K_2SO_4 + 24H_2O$

	При окислении аммиака гипохлоритом натрия получают другое водородное соединение азота — *гидразин N_2H_4*: $2\overset{-3}{N}H_3 + NaO\overset{+1}{Cl} = \overset{-2}{N_2}H_4 + Na\overset{-1}{Cl} + H_2O$
Водный раствор NH_3 — слабое основание	Образующийся при взаимодействии с водой *гидрат аммиака* частично диссоциирует: $NH_3 + H_2O \rightleftarrows \underbrace{NH_3 \cdot HOH}_{NH_4OH} \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$ $K_{равн} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ (при 25°С) Комплексный катион $\mathbf{NH_4^+}$ — продукт присоединения ионов H^+ к молекуле NH_3 по донорно-акцепторному механизму. За счет освобождающихся из молекул H_2O ионов OH^- раствор аммиака приобретает слабощелочную реакцию и проявляет свойства оснований.
Реакции с кислотами	Взаимодействует со всеми кислотами, например: $NH_3 + HNO_3 \overset{T}{=} NH_4NO_3$ нитрат аммония $2NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4$ сульфат аммония $NH_3 + H_2SO_4 = NH_4HSO_4$ гидросульфат аммония
Реакции с солями металлов	При пропускании аммиака в водные растворы солей металлов, гидроксиды которых очень плохо растворяются в воде, происходит осаждение $Me(OH)_x$: $3NH_3 + 3H_2O + AlCl_3 = Al(OH)_3\downarrow + 3NH_4Cl$
NH_3 — лиганд в комплексных соединениях (образование аммиакатов)	Молекулы NH_3 способны образовывать донорно-акцепторные связи не только с ионами H^+, но и с катионами целого ряда переходных металлов (Ag^+, Cu^{2+}, Cr^{3+}, Co^{2+} и др.). Это приводит к возникновению *комплексных ионов* — $[\overset{+}{Ag}(\overset{0}{NH_3})_2]^+$, $[\overset{+2}{Cu}(\overset{0}{NH_3})_4]^{2+}$, $[\overset{+3}{Cr}(\overset{0}{NH_3})_6]^{3+}$ и др., которые входят в состав комплексных соединений — аммиакатов. Благодаря образованию растворимых аммиакатов в водном растворе аммиака растворяются н. р. в H_2O оксиды, гидроксиды и соли металлов-комплексообразователей. В частности, в аммиаке легко растворяются **Ag_2O, Cu_2O, $Cu(OH)_2$, $AgCl$:** $Ag_2O + 4NH_3 + H_2O = 2[Ag(NH_3)_2]OH$ гидроксид диамминсеребра (I)

	$Cu(OH)_2 + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4](OH)_2$ гидроксид тетраамминмеди (II) $AgCl + 2NH_3 = [Ag(NH_3)_2]Cl$ хлорид диамминсеребра (I) Аммиачные растворы Ag_2O, Cu_2O, $Cu(OH)_2$ используются как реактивы в качественном анализе (обнаружение альдегидов, многоатомных спиртов).
NH_3 — аминирующий агент в органическом синтезе	Аммиак используют для синтеза алкиламинов, аминокислот и амидов, например: $2NH_3 + C_2H_5Br \longrightarrow C_2H_5NH_2 + NH_4Br$ этиламин $2NH_3 + CH_2ClCOOH \longrightarrow H_2N{-}CH_2{-}COOH + NH_4Cl$ глицин

Соли аммония

Соли аммония $(NH_4)_xAc$ (Ac-кислотный остаток)	В солях аммония катион NH_4^+ играет роль катиона щелочного металла (например, K^+). Все соли аммония — кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде. Некоторые из них окрашены за счет анионов. В водных растворах полностью диссоциируют: $NH_4NO_3 \longrightarrow NH_4^+ + NO_3^-$ $(NH_4)_2Cr_2O_7 \longrightarrow 2NH_4^+ + Cr_2O_7^{2-}$
Способы получения	1. Пропускание аммиака через растворы кислот (см. хим. св-ва NH_3). 2. Взаимодействие аммиака с газообразными галогеноводородами: NH_3 (г.) + HBr (г.) = NH_4Br (тв.)
Химические свойства (специфические для солей аммония)	1.Сильные основания вытесняют NH_3 из солей аммония: $NH_4Cl + NaOH \overset{T}{=} NaCl + NH_3\uparrow + H_2O$ $(NH_4)_2SO_4 + Ba(OH)_2 \overset{T}{=} BaSO_4 + 2NH_3\uparrow + 2H_2O$ Это качественная р-ция на ион NH_4^+ (выделяющийся NH_3 определяют по запаху или по посинению влажной красной лакмусовой бумажки).

Тривиальные названия некоторых солей аммония: NH_4Cl — *нашатырь*, NH_4NO_3 — *аммиачная селитра* (удобрение)	2. При нагревании соли аммония разлагаются: а) при разложении солей аммония, содержащих *неокисляющий анион*, выделяется NH_3: $NH_4Cl \underset{\text{охлаждение}}{\overset{\text{нагревание}}{\rightleftharpoons}} NH_3\uparrow + HCl\uparrow$ $(NH_4)_2SO_4 \overset{T}{=} NH_3 + NH_4HSO_4$ $(NH_4)_3PO_4 \overset{T}{=} 3NH_3\uparrow + H_3PO_4$ $(NH_4)_2CO_3 \overset{T}{=} 2NH_3\uparrow + CO_2\uparrow + H_2O$ $NH_4HCO_3 \overset{T}{=} NH_3\uparrow + CO_2\uparrow + H_2O$; б) если соль содержит *анион-окислитель*, то происходит внутримолекулярное окислительно-восстановительное разложение: $\overset{-3}{N}H_4\overset{+5}{N}O_3 \overset{T}{=} \overset{+1}{N_2}O\uparrow + 2H_2O$ $\overset{-3}{N}H_4\overset{+3}{N}O_2 \overset{T}{=} \overset{0}{N_2}\uparrow + 2H_2O$ $(\overset{-3}{N}H_4)_2\overset{+6}{Cr_2}O_7 \overset{T}{=} \overset{0}{N_2}\uparrow + \overset{+3}{Cr_2}O_3 + 4H_2O$ 3. В водных растворах соли аммония гидролизуются по катиону: $NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O + \boxed{H^+}$

Оксиды азота

$\overset{+1}{N_2}O$ — оксид азота (I), «веселящий газ»	При об. Т N_2O — бесцв. газ со слабым приятным запахом и сладковатым вкусом; обладает наркотическим действием, вызывая сначала судорожный смех, затем — потерю сознания.
Способы получения	1. Разложение нитрата аммония при небольшом нагревании $\overset{-3}{N}H_4\overset{+3}{N}O_3 \overset{170°C}{=\!=} \overset{+}{N_2}O\uparrow + 2H_2O$ 2. Действие HNO_3 на активные металлы $10H\overset{+5}{N}O_3 + 4\overset{0}{Ca} = \overset{+1}{N_2}O\uparrow + 4\overset{+2}{Ca}(NO_3)_2 + 5H_2O$ конц.
Химические свойства	N_2O не проявляет ни кислотных, ни основных свойств, т. е. не взаимодействует с основаниями, с кислотами, с водой (несолеобразующий оксид).

	При T > 500°C разлагается на простые вещества. N_2O — очень сильный окислитель. Например, способен в водном растворе окислить диоксид серы до серной кислоты: $\overset{+1}{N_2}O + \overset{+4}{S}O_2 + H_2O = \overset{0}{N_2}\uparrow + H_2\overset{+6}{S}O_4$
$\overset{+2}{N}O$ — **оксид азота (II)**, монооксид азота	При об. T **NO** — бесцв. газ без запаха, малорастворимый в воде, очень токсичный (в больших концентрациях изменяет структуру гемоглобина).
Способы получения	1. Прямой синтез из простых веществ может быть осуществлен только при очень высокой T: $N_2 + O_2 \overset{T}{\rightleftarrows} 2NO - Q$ 2. Получение в промышленности (1-я стадия производства HNO_3): $4NH_3 + 5O_2 \overset{T}{\underset{Pt}{=}} 4NO + 6H_2O$ 3. Лабораторный способ — действие разб. HNO_3 на тяжелые металлы: $8HNO_3 + 3Cu = \mathbf{2NO}\uparrow + 3Cu(NO_3)_2 + 4H_2O$
Химические свойства	NO — несолеобразующий оксид (подобно N_2O). Обладает окислительно-восстановительной двойственностью. $(N_2O)\ \overset{+}{N} \xleftarrow{+1e^-}$ $(N_2)\ \overset{0}{N} \xleftarrow{+2e^-}$ $\xleftarrow{\text{восстановление}} \overset{+2}{N}O \xrightarrow{\text{окисление}}$ $\xrightarrow{-2e^-} \overset{+4}{N}\ (NO_2)$ $\xrightarrow{-3e^-} \overset{+5}{N}\ (HNO_3)$ **I. NO — окислитель** $2NO + SO_2 + H_2O = N_2O\uparrow + H_2SO_4$ $2NO + 2H_2 = N_2 + 2H_2O$ (со взрывом)
	II. NO — восстановитель $2NO + O_2 = 2NO_2$ $10NO + 6\ KMnO_4 + 9H_2SO_4 =$ $= 10HNO_3 + 3K_2SO_4 + 6MnSO_4 + 4H_2O$

$\overset{+4}{N}O_2$ — оксид азота (IV), диоксид азота	При об. Т **NO_2** — *красно-бурый* ядовитый газ с резким запахом. Представляет собой смесь NO_2 и его димера N_2O_4 в соотношении ~1:4. Диоксид азота хорошо растворяется в воде.
Способы получения	I. *Промышленный* — окисление NO: $2NO + O_2 = 2NO_2$ II. *Лабораторные* а) действие конц. HNO_3 на тяжелые металлы: $4HNO_3 + Cu = 2NO_2\uparrow + Cu(NO_3)_2 + 2H_2O$ б) разложение нитратов: $2Pb(NO_3)_2 = 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow + 2PbO$
Химические свойства **NO_2 — кислотный оксид**, смешанный ангидрид 2-х кислот	NO_2 взаимодействует с *водой, основными оксидами и щелочами.* Но реакции протекают не так, как с обычными оксидами — они всегда окислительно-восстановительные. Объясняется это тем, что не существует кислоты со С. О. (N) = +4, поэтому NO_2 при растворении в воде диспропорционирует с образованием 2-х кислот — азотной и азотистой: $2\overset{+4}{N}O_2 + H_2O = H\overset{+5}{N}O_3 + H\overset{+3}{N}O_2$ Если растворение происходит в присутствии O_2, то образуется одна кислота — азотная: $4\overset{+4}{N}O_2 + 2H_2O + \overset{0}{O_2} = 4H\overset{+5-2}{N}O_3$ Аналогичным образом происходит взаимодействие NO_2 со щелочами: а) в отсутствие O_2: $2NO_2 + 2NaOH = NaNO_3 + NaNO_2 + H_2O$ б) в присутствии O_2: $4NO_2 + 4NaOH + O_2 = 4NaNO_3 + 2H_2O$
NO_2 — очень сильный окислитель	По окислительной способности NO_2 превосходит азотную кислоту. В его атмосфере горят C, S, P, металлы и некоторые органические вещества. При этом NO_2 восстанавливается до свободного азота: $10\overset{+4}{N}O_2 + 8\overset{0}{P} = 5\overset{0}{N_2} + 4\overset{+5}{P_2}O_5$ $2\overset{+4}{N}O_2 + 8H\overset{-1}{I} = \overset{0}{N_2} + 4\overset{0}{I_2} + 4H_2O$ (возникает фиолетовое пламя)

	В присутствии Pt или Ni диоксид азота восстанавливается водородом до аммиака: $2NO_2 + 7H_2 \xrightarrow{Pt} 2NH_3 + 4H_2O$ Как окислитель NO_2 используется в ракетных топливах. При его взаимодействии с гидразином и его производными выделяется большое количество энергии: $2\overset{+4}{N}O_2 + 2\overset{-2}{N_2}H_4 = 3\overset{0}{N_2} + 4H_2O + Q$
N_2O_3 и N_2O_5 — неустойчивые вещества	Оба оксида имеют ярко выраженный кислотный характер, являются соответственно ангидридами азотистой и азотной кислот. **N_2O_3** как индивидуальное вещество существует только в твердом состоянии ниже $T_{пл.}$ (–101°С). С повышением Т разлагается: $N_2O_3 \rightleftarrows NO + NO_2$ **N_2O_5** при комнатной Т и особенно на свету разлагается так энергично, что иногда самопроизвольно взрывается: $2N_2O_5 = 4NO_2 + O_2$

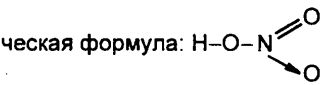
Азотистая кислота и нитриты

Строение молекулы	Молекулярная формула HNO_2 Графическая формула: H–O–N=O B(N) = III С. О. (N) = +3
Общая характеристика	HNO_2 известна лишь в разбавленных растворах; легко разлагается (при концентрировании р-ров, при нагревании): $2HNO_2 = NO + NO_2 + H_2O$ Кислотные свойства HNO_2 выражены довольно слабо — по силе она лишь немного сильнее уксусной кислоты ($K_{дисс.} \sim 5 \cdot 10^{-4}$).
Способы получения	1. Растворение оксида азота (III) в воде $N_2O_3 + H_2O = \mathbf{2HNO_2}$ 2. Действие разбавленной серной кислоты на нитриты $2NaNO_2 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + \mathbf{2HNO_2}$

Химические свойства *Окислительно-восстановительная двойственность HNO_2*	Наряду с общими свойствами слабых кислот, HNO_2 проявляет также окислительно-восстановительную активность. Наиболее характерны для нее окислительные свойства, причем восстанавливается она в большинстве случаев до NO; например: $2\overset{+3}{H}\overset{}{N}O_2 + 2K\overset{-1}{I} + H_2SO_4 = 2\overset{+2}{N}O\uparrow + \overset{0}{I}_2 + K_2SO_4 + 2H_2O$ С другой стороны, действием сильных окислителей HNO_2 может быть окислена до HNO_3: $5\overset{+3}{H}NO_2 + 2K\overset{+7}{M}nO_4 + 3H_2SO_4 =$ $= 5\overset{+5}{H}NO_3 + 2\overset{+2}{M}nSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$
Использование HNO_2 в органическом синтезе	При взаимодействии HNO_2 с первичными ароматическими аминами в кислой среде образуются **диазониевые соли** (реакции диазотирования): $C_6H_5-NH_2 + HNO_2 + HCl \longrightarrow [C_6H_5-\overset{+}{N}\equiv N]\overset{-}{Cl} + 2H_2O$ анилин — бензолдиазонийхлорид С ароматическими аминами и фенолами диазониевые соли вступают в реакцию *азосочетания*, в результате которой образуются азокрасители (производные азобензола $C_6H_5-N=N-C_6H_5$): $[C_6H_5-\overset{+}{N}\equiv N]\overset{-}{Cl} + C_6H_5-N(CH_3)_2 \xrightarrow{-HCl} C_6H_5-N=N-C_6H_4-N(CH_3)_2$ 4-(диметиламино) азобензол $[C_6H_5-\overset{+}{N}\equiv N]\overset{-}{Cl} + C_6H_5-OH \xrightarrow{-HCl} C_6H_5-N=N-C_6H_4-OH$ 4-гидроксиазобензол При взаимодействии HNO_2 с алифатическими первичными аминами образующиеся диазониевые соли настолько нестабильны, что мгновенно разлагаются с образованием спиртов и выделением азота: $R-NH_2 + HO-NO \longrightarrow R-OH + N_2\uparrow + H_2O$
Соли азотистой кислоты — нитриты $Me(NO_2)_n$	В отличие от самой азотистой кислоты, ее соли — нитриты — устойчивы. Представляют собой кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде (труднее других — $AgNO_2$). Наибольшее практическое значение имеют нитриты щелочных металлов — $NaNO_2$ и KNO_2. Нитриты токсичны.

Способы получения	1) Пропускание эквимолярной смеси оксидов азота (II) и (IV) в раствор щелочи: $NO + NO_2 + 2NaOH = 2NaNO_2 + H_2O$ 2) Обменные реакции между $NaNO_2$ и солями металлов: $NaNO_2 + AgNO_3 = AgNO_2\downarrow + NaNO_3$ 3). Разложение нитратов щел. и щел.-зем. Ме: $2KNO_3 \overset{T}{=} 2KNO_2 + O_2\uparrow$
Химические свойства	1) Как и HNO_2, нитриты обладают окислительно-восстановительной двойственностью: $K\overset{+3}{N}O_2 + H_2O_2 = K\overset{+5}{N}O_3 + H_2O$ восстановитель $3K\overset{+3}{N}O_2 + 2KMnO_4 + H_2O = 3K\overset{+5}{N}O_3 + 2MnO_2\downarrow + 2KOH$ восстановитель $2K\overset{+3}{N}O_2 + 2KI + 2H_2SO_4 = 2\overset{+2}{N}O + I_2 + 2K_2SO_4 + 2H_2O$ окислитель 2) Нитрит аммония разлагается при нагревании: $\overset{-3}{N}H_4\overset{+3}{N}O_2 \overset{T}{=} \overset{0}{N_2}\uparrow + 2H_2O$

Азотная кислота и нитраты

Строение молекулы	Молекулярная формула: HNO_3 B(N) = IV C. O. (N) = +5 Графическая формула:  Атом азота образует 3 связи с атомами кислорода по обменному механизму и 1 связь — по донорно-акцепторному механизму.
Физические свойства	Безводная HNO_3 при об. Т — бесцв. летучая жидкость со специфическим запахом (т.кип. 82,6°С). Конц. «дымящая» HNO_3 имеет красный или желтый цвет, так как разлагается с выделением NO_2. Азотная кислота смешивается с водой в любых соотношениях.

Способы получения	I. *Промышленный* — 3-стадийный синтез по схеме: $NH_3 \xrightarrow[T,\ Pt]{+O_2} NO \xrightarrow{+O_2} NO_2 \xrightarrow{+O_2 + H_2O} HNO_3$ 1 моль 1 моль 1 стадия: $4NH_3+5O_2 \xrightarrow[Pt,\ V_2O_5]{T} 4NO+6H_2O$ 2 стадия: $2NO + O_2 = 2NO_2$ 3 стадия: $4NO_2 + O_2 + 2H_2O = 4HNO_3$ II. *Лабораторный* — длительное нагревание селитры с конц. H_2SO_4: $2NaNO_3\ (тв.) + H_2SO_4\ (конц.) \overset{T}{=} 2HNO_3 + Na_2SO_4$ $Ba(NO_3)_2\ (тв.) + H_2SO_4\ (конц.) \overset{T}{=} 2HNO_3 + BaSO_4$
Химические свойства	HNO_3 — очень реакционноспособное вещество. В химических реакциях проявляет себя как сильная кислота и как сильный окислитель.
HNO_3 как сильная кислота проявляет все общие свойства кислот $HNO_3 \longrightarrow \overset{+}{H} + \overset{-}{NO_3}$	HNO_3 взаимодействует: а) с оксидами металлов $2HNO_3 + CuO = Cu(NO_3)_2 + H_2O$ б) с основаниями и амфотерными гидроксидами $2HNO_3 + Cu(OH)_2 = Cu(NO_3)_2 + 2H_2O$ в) с солями слабых кислот $2HNO_3 + CaCO_3 = Ca(NO_3)_2 + CO_2\uparrow + H_2O$ г) с аммиаком $HNO_3 + NH_3 = NH_4NO_3$
Отличие HNO_3 от других кислот	1. При взаимодействии HNO_3 с металлами практически никогда не выделяется H_2, так как ионы H^+ кислоты не участвуют в окислении металлов. 2. Вместо ионов H^+ окисляющее действие оказывают анионы NO_3^-. 3. HNO_3 способна растворять не только металлы, расположенные в ряду активности левее водорода, но и малоактивные металлы — Cu, Ag, Hg. В смеси с HCl растворяет также Au, Pt.

HNO_3 — очень сильный окислитель	$\overset{+5}{(NO_3)^-} \xrightarrow{+1e^-} \overset{+4}{NO_2}\uparrow$; $\xrightarrow{+3e^-} \overset{+2}{NO}\uparrow$; $\xrightarrow{+4e^-} \overset{+1}{N_2O}\uparrow$; $\xrightarrow{+5e^-} \overset{0}{N_2}\uparrow$; $\xrightarrow{+8e^-} \overset{-3}{(NH_4)^+}$ — при увеличении активности восстановителя; при уменьшении концентрации HNO_3
Окисление металлов	Взаимодействие HNO_3: а) с Ме низкой и средней активности $4HNO_3 + Cu = 2\overset{+4}{N}O_2\uparrow + Cu(NO_3)_2 + 2H_2O$ конц. $8HNO_3 + 3Cu = 2\overset{+2}{N}O\uparrow + 3Cu(NO_3)_2 + 4H_2O$ разб. б) с активными Ме $10HNO_3 + 4Zn = \overset{+1}{N_2}O\uparrow + 4Zn(NO_3)_2 + 5H_2O$ разб. в) с щел. и щел.-зем. Ме $10HNO_3 + 4Ca = \overset{-3}{N}H_4NO_3 + 4Ca(NO_3)_2 + 3H_2O$ оч. разб.
Окисление неметаллов	HNO_3 окисляет P, S, C до их высших С. О., сама при этом восстанавливается до NO (HNO_3 разб.) или до NO_2 (HNO_3 конц.). $5HNO_3 + P = 5NO_2\uparrow + H_3PO_4 + H_2O$ $2HNO_3 + S = 2NO\uparrow + H_2SO_4$
Окисление сложных веществ	Особенно важными являются реакции окисления сульфидов некоторых Ме, которые не растворяются в других кислотах. Примеры: $8HNO_3 + PbS = 8NO_2\uparrow + PbSO_4 + 4H_2O$ $22HNO_3 + 3Cu_2S = 10NO\uparrow + 6Cu(NO_3)_2 + 3H_2SO_4 + 8H_2O$
Пассивация металлов	Очень концентрированная HNO_3 при об. Т не растворяет некоторые металлы, в том числе Fe, Al, Cr.

HNO_3 — нитрующий агент в реакциях органического синтеза	$R-\boxed{H + HO}-NO_2 \longrightarrow R-NO_2 + H_2O$ (конц.) Примеры: $C_2H_6 + HNO_3 \xrightarrow{T} C_2H_5NO_2 + H_2O$ этан — нитроэтан $C_6H_5CH_3 + 3HNO_3 \xrightarrow{T} C_6H_2(NO_2)_3CH_3 + 3H_2O$ толуол — тринитротолуол $C_6H_5OH + 3HNO_3 \longrightarrow C_6H_2(NO_2)_3OH + 3H_2O$ Фенол — тринитрофенол
HNO_3 этерифицирует спирты	$R-\boxed{OH + H}ONO_2 \longrightarrow R-O-NO_2 + H_2O$ Примеры: $C_3H_5(OH)_3 + 3HNO_3 \longrightarrow C_3H_5(ONO_2)_3 + 3H_2O$ глицерин — тринитрат глицерина $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + 3nHNO_3 \longrightarrow [C_6H_7O_2(ONO_2)_3]_n + 3nH_2O$ целлюлоза — тринитрат целлюлозы
Разложение HNO_3	При хранении на свету, и особенно при нагревании, молекулы HNO_3 разлагаются за счет внутримолекулярного окисления-восстановления: $4\overset{+5-2}{HNO_3} \overset{h\nu, T}{=\!=} 4\overset{+4}{N}O_2\uparrow + \overset{0}{O_2}\uparrow + 2H_2O$ Выделяется красно-бурый ядовитый газ NO_2, который усиливает агрессивно-окислительные свойства HNO_3.
Соли азотной кислоты — нитраты $Me(NO_3)_n$	Нитраты — бесцв. кристаллические вещества, х. р. в воде. Имеют химические свойства, характерные для типичных солей. Отличительные особенности: 1) окислительно-восстановительное разложение при нагревании; 2) сильные окислительные свойства расплавленных нитратов щелочных металлов.
Термическое разложение	$Me(\overset{+5}{N}O_3)_n \xrightarrow{\text{щел. и щел.-зел. Me}} Me(\overset{+3}{N}O_2)_n + \overset{0}{O_2}\uparrow$ $Me(\overset{+5}{N}O_3)_n \xrightarrow{\text{от Mg до Cu}} Me_xO_y + \overset{+4}{N}O_2\uparrow + \overset{0}{O_2}\uparrow$ $Me(\overset{+5}{N}O_3)_n \xrightarrow{\text{Me правее Cu}} \overset{0}{Me} + \overset{+4}{N}O_2\uparrow + \overset{0}{O_2}\uparrow$ Примеры типичных реакций: $2NaNO_3 \overset{T}{=} 2NaNO_2 + O_2\uparrow$ $2Cu(NO_3)_2 \overset{T}{=} 2CuO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$ $2AgNO_3 \overset{T}{=} 2Ag + 2NO_2\uparrow + O_2\uparrow$
Окислительное действие расплавов нитратов щелочных металлов	В водных растворах нитраты, в противоположность HNO_3, почти не проявляют окислительной активности. Однако расплавы нитратов щелочных металлов и аммония (*селитр*) являются сильными окислителями, поскольку разлагаются с выделением активного кислорода.

Пороховые смеси	Нагревание селитр с восстановителями (C, Al, S) приводит к взрыву. На этом основано действие *пороховой смеси.*

Фосфор и его соединения

$_{15}P$ [Ne] $\mathbf{3s^2 3p^3}$ A_r 30,9738 Один устойчивый изотоп ^{31}P ЭО 2,1

Кларк фосфора в земной коре 10,5 • 10^{-2} % по массе.

Наиболее важные минералы фосфора — *апатит* $Ca_5(PO_4)_3X$ (X-фтор, реже хлор и гидроксильная группа) и *фосфорит*, основой которого является $Ca_3(PO_4)_2$

Фосфор входит в состав живой материи (нуклеиновые кислоты, костное вещество).

Важнейшие P-содержащие неорганические вещества

$\overset{-3}{P}$	$\overset{0}{P}$	$\overset{+3}{P}$	$\overset{+5}{P}$
PH_3 фосфин	Известно 11 аллотропных модификаций, из которых 3 основных: $P_б.$, $P_{кр.}$, $P_ч.$	P_2O_3 (P_4O_6) димер кислотный оксид	P_2O_5 (P_4O_{10}) димер кислотный оксид
Me_xP_y фосфиды		фосфористые к-ты HPO_2 мета- H_3PO_3 орто-	фосфорные к-ты HPO_3 мета- H_3PO_4 орто-
		фосфиты	фосфаты

Свободный фосфор. Аллотропные модификации

Белый фосфор ($P_б.$)	T ~ 300°C, инертная среда → ← конденсация паров	**Красный фосфор ($P_{кр.}$)**
Имеет молекулярное строение. Во всех фазовых состояниях содержит тетраэдрические молекулы P_4.		Неорганический полимер $(-P-P-P-P-)_n$. Открытые цепи и циклы.
При об. T — твердое в-во, н. р. в H_2O. Х. р. в сероуглероде. Очень ядовит.		Твердое в-во, н. р. в H_2O и в сероуглероде. Не ядовит.
Химически активен, светится в темноте.		Химически малоактивен. Не светится в темноте

Катализатор — Hg.
P ~ 12 000 МПа
T ~ 400 °C

Черный фосфор ($P_ч.$)
Неорганический полимер. Сходен с графитом, но практически негорюч. Обладает электро- и теплопроводностью

Химические свойства и получение фосфора

Наибольшей химической активностью отличается белый фосфор, который окисляется кислородом воздуха уже при об. Т, что сопровождается выделением энергии в виде тепла и света. Возможно самовоспламенение фосфора на воздухе.

Красный фосфор проявляет те же химические свойства, что и белый, но реакции протекают с малыми скоростями.

Черный фосфор отличается низкой химической активностью.

P — восстановитель: $\overset{0}{P} \xrightarrow{-3\bar{e}} \overset{+3}{P}$ $\overset{0}{P} \xrightarrow{-5e} \overset{+5}{P}$	Восстановительная функция фосфора проявляется в реакциях: а) с простыми веществами, образованными более электроотрицательными неметаллами. При наличии избытка окислителя образуются соединения фосфора (V), при недостатке — соединения фосфора (III): $4P + 5O_2 = 2P_2O_5$ $\quad$ $4P + 3O_2 = 2P_2O_3$ $2P + 5Cl_2 = 2PCl_5$ $\quad$ $2P + 3Cl_2 = 2PCl_3$ $2P + 5S = P_2S_5$ $\quad$ $2P + 3S = P_2S_3$ б) со сложными веществами — сильными окислителями: $P + 5HNO_3 = H_3PO_4 + 5NO_2\uparrow + H_2O$ конц. $3P + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3PO_4 + 5NO\uparrow$ разб. $2P + 5H_2SO_4 = 2H_3PO_4 + 5SO_2\uparrow + 2H_2O$ конц. $8P + 10NO_2 = 4P_2O_5 + 5N_2\uparrow$
P — окислитель: $\overset{0}{P} + 3\bar{e} \longrightarrow \overset{-3}{P}$	Окислительная функция фосфора проявляется только в реакциях с активными металлами: $2P + 3Ca = Ca_3P_2$ фосфид кальция $P + 3Na = Na_3P$ фосфид натрия *С водородом фосфор при обычных условиях непосредственно не взаимодействует.*
Диспропорционирование в щелочных растворах	$4\overset{0}{P} + 3KOH + 3H_2O \overset{T}{=} \overset{-3}{P}H_3\uparrow + 3KH_2\overset{+1}{P}O_2$ гипофосфит калия $8\overset{0}{P} + 3Ba(OH)_2 + 6H_2O \overset{T}{=} 2\overset{-3}{P}H_3\uparrow + 3Ba(H_2\overset{+1}{P}O_2)_2$ гипофосфит бария

Получение фосфора	Основным сырьем служат природные минералы, содержащие $Ca_3(PO_4)_2$. Методом *вакуумтермического восстановления* получают фосфор в газообразном состоянии по реакции: $Ca_3(PO_4)_2 + 5C + 3SiO_2 \overset{T}{=} 2P\uparrow + 5CO\uparrow + 3CaSiO_3\downarrow$

Фосфин и фосфиды

$\overset{-3}{P}H_3$ — фосфин	Аналог аммиака. При об. Т — бесцв. газ с характерным чесночным запахом, крайне ядовит. В отличие от аммиака, малорастворим в воде. Образует неустойчивые гидраты $PH_3 \cdot H_2O$. Катион фосфония PH_4^+ почти отсутствует в нейтральных водных растворах.
Способы получения	PH_3 не может быть получен прямым синтезом из простых веществ. *Косвенные способы получения:* 1. Взаимодействие фосфидов металлов с водой и кислотами: $Ca_3P_2 + 6H_2O = 3Ca(OH)_2 + 2PH_3\uparrow$ $Zn_3P_2 + 6HCl = 3ZnCl_2 + 2PH_3\uparrow$ 2. Разложение солей фосфония: $PH_4I \xrightarrow{H_2O} HI + PH_3\uparrow$ 3. Взаимодействие фосфора со щелочами (см. выше)
Химические свойства	PH_3 — очень сильный восстановитель (сильнее, чем NH_3). При Т ~ 150°С происходит его самовозгорание, иногда со взрывом. Образуется фосфорная кислота: $PH_3 + 2O_2 = H_3PO_4$ С сильными безводными кислотами фосфин образует соли: $PH_3 + HI = PH_4I$ йодид фосфония
Фосфиды Me_xP_y	Являются продуктами взаимодействия фосфора с металлами. Фосфиды щел. и щел.-зем. Ме имеют ионное строение, характерное для солей, но они очень неустойчивы, легко подвергаются необратимому гидролизу с образованием PH_3 (см. выше).

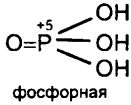
Оксиды фосфора

$\overset{+3}{P_2}O_3$ — оксид фосфора (III)	При об. Т — белая воскообразная масса с т. пл. 23,5°С. Очень легко испаряется, имеет неприятный запах, очень ядовит. Существует в виде димеров P_4O_6.
Способ получения	P_2O_3 образуется при медленном окислении фосфора или при его горении в недостатке кислорода: $4P + 3O_2 = 2P_2O_3$
Химические свойства P_2O_3 — кислотный оксид	Как кислотный оксид при взаимодействии с водой образует фосфористую кислоту: $P_2O_3 + 3H_2O \xlongequal{об.Т} 2H_3PO_3$ Но при растворении в горячей воде происходит очень бурная реакция диспропорционирования P_2O_3: $2\overset{+3}{P_2}O_3 + 6H_2O = \overset{-3}{P}H_3 + 3H_3\overset{+5}{P}O_4$ Взаимодействие P_2O_3 со щелочами приводит к образованию солей фосфористой кислоты: $P_2O_3 + 4NaOH = 2Na_2HPO_3 + H_2O$
P_2O_3 — очень сильный восстановитель	1. Окисление кислородом воздуха: $\overset{+3}{P_2}O_3 + O_2 = \overset{+5}{P_2}O_5$ 2. Окисление галогенами: $\overset{+3}{P_2}O_3 + 2Cl_2 + 5H_2O = 4HCl + 2H_3\overset{+5}{P}O_4$
$\overset{+5}{P_2}O_5$ — оксид фосфора (V)	При об. Т — белая снегоподобная масса, не имеет запаха, существует в виде димеров P_4O_{10}. При соприкосновении с воздухом расплывается в сиропообразную жидкость (HPO_3). P_2O_5 — самое эффективное осушающее средство и водоотнимающий агент. Применяется для осушения нелетучих веществ и газов.
Способ получения	Фосфорный ангидрид образуется в результате сжигания фосфора в избытке воздуха: $4P + 5O_2 = 2P_2O_5$
Химические свойства P_2O_5 — типичный кислотный оксид	Как кислотный оксид P_2O_5 взаимодействует: а) с водой, образуя при этом различные кислоты. $P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3$ метафосфорная $P_2O_5 + 2H_2O = H_4P_2O_7$ пирофосфорная (дифосфорная) $P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4$ ортофосфорная б) с основными оксидами, образуя фосфаты $P_2O_5 + 3BaO = Ba_3(PO_4)_2$ в) со щелочами, образуя средние и кислые соли

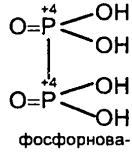
	$P_2O_5 + nNaOH \xrightarrow{n=6} 2Na_3PO_4 + 3H_2O$ $P_2O_5 + nNaOH \xrightarrow{n=4} 2Na_2HPO_4 + H_2O$ $P_2O_5 + nNaOH \xrightarrow{n=2(+H_2O)} 2NaH_2PO_4$
P_2O_5 — водоотнимающий агент	Фосфорный ангидрид отнимает у других веществ не только гигроскопическую влагу, но и химически связанную воду. Он способен даже дегидратировать оксокислоты: $P_2O_5 + 2HNO_3 = 2HPO_3 + N_2O_5$ $P_2O_5 + 2HClO_4 = 2HPO_3 + Cl_2O_7$ Это используется для получения ангидридов кислот.

Фосфорные кислоты

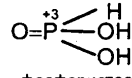
Фосфор образует только 2 устойчивых оксида, но большое число кислот, в которых он находится в степенях окисления +5, +4, +3, +1. Строение наиболее известных кислот выражается следующими формулами:



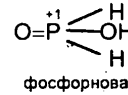
фосфорная кислота (3-основная)



фосфорноватая кислота (4-основная)



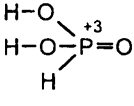
фосфористая кислота (2-основная)



фосфорноватистая кислота (1-основная)

Как видно из этих формул, фосфор во всех случаях образует пять ковалентных связей, т. е. имеет валентность, равную V. В то же время степени окисления фосфора и основность кислот различаются.

Наибольшее практическое значение имеют ортофосфорная (фосфорная) и ортофосфористая (фосфористая) кислоты.

H_3PO_3 — фосфористая кислота 	Важная особенность фосфористой кислоты обусловлена строением ее молекул. Один из 3-х атомов водорода связан непосредственно с атомом фосфора, поэтому не способен к замещению атомами металла, вследствие чего эта кислота является двухосновной. Формулу фосфористой кислоты записывают с учетом этого факта следующим образом: **$H_2[HPO_3]$**. Является слабой кислотой. Ступенчатая диссоциация: $H_2[HPO_3] \rightleftarrows H^+ + H[HPO_3]^-$ $K_{дисс} = 1 \cdot 10^{-2}$ (25°C) $H[HPO_3]^- \rightleftarrows H^+ + [HPO_3]^{2-}$ $K_{дисс} = 3 \cdot 10^{-7}$ (25°C)

Способы получения	1. Растворение P_2O_3 в воде (см. выше). 2. Гидролиз галогенидов фосфора (III): $PCl_3 + 3H_2O = H_2[HPO_3] + 3HCl$ 3. Окисление белого фосфора хлором: $2P + 3Cl_2 + 6H_2O = 2H_2[HPO_3] + 6HCl$
Физические свойства	При об.Т H_3PO_3 — бесцв. кристаллы с т. пл. 74°С, хорошо растворимые в воде.
Химические свойства Кислотные функции	Фосфористая кислота проявляет все свойства, характерные для класса кислот: взаимодействует с металлами с выделением H_2; с оксидами металлов и со щелочами. При этом образуются одно- и двухзамещенные *фосфиты*, например: $H_2[HPO_3] + NaOH = NaH[HPO_3] + H_2O$ $H_2[HPO_3] + 2NaOH = Na_2[HPO_3] + 2H_2O$
Восстановительные свойства	Кислота и ее соли — очень сильные восстановители; они вступают в окислительно-восстановительные реакции как с сильными окислителями (галогены, H_2SO_4 конц., $K_2Cr_2O_7$), так и с достаточно слабыми (например, восстанавливают Au, Ag, Pt, Pd из растворов их солей). Фосфористая кислота при этом превращается в фосфорную. Примеры реакций: $H_3PO_3 + 2AgNO_3 + H_2O = H_3PO_4 + 2Ag\downarrow + 2HNO_3$ $H_3PO_3 + Cl_2 + H_2O = H_3PO_4 + 2HCl$ При нагревании в воде H_3PO_3 окисляется до H_3PO_4 с выделением водорода: $H_3PO_3 + H_2O = H_3PO_4 + H_2\uparrow$
Реакция диспропорционирования	При нагревании безводной кислоты происходит диспропорционирование: $4H_3\overset{+3}{P}O_3 = 3H_3\overset{+5}{P}O_4 + \overset{-3}{P}H_3$
Фосфиты — соли фосфористой кислоты	Двухосновная фосфористая кислота образует два типа солей: а) *однозамещенные фосфиты* (кислые соли), в молекулах которых атомы металлов связаны с анионами $H_2PO_3^-$. Примеры: NaH_2PO_3, $Ca(H_2PO_3)_2$.

	б) *двухзамещенные фосфиты* (средние соли), в молекулах которых атомы металлов связаны с анионами HPO_3^{2-}. Примеры: Na_2HPO_3, $CaHPO_3$ Большинство фосфитов плохо растворимы в воде, хорошо растворяются только фосфиты щелочных металлов и кальция.
H_3PO_4 — ортофосфорная кислота H–O H–O–P(+5)=O H–O	3-основная кислота средней силы. Диссоциация протекает в основном по 1-й ступени: $H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^-$ $K_{дисс} = 7{,}5 \cdot 10^{-3}$ По 2-й и 3-й ступеням диссоциация протекает в ничтожно малой степени: $H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-}$ $K_{дисс} = 6{,}2 \cdot 10^{-8}$ $HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-}$ $K_{дисс} = 4{,}2 \cdot 10^{-13}$
Физические свойства	При об. Т безводная H_3PO_4 представляет собой прозрачное кристаллическое вещество, очень гигроскопичное и легкоплавкое (т. пл. 42°С). Смешивается с водой в любых соотношениях.
Способы получения	Исходным сырьем для промышленного получения H_3PO_4 служит природный фосфат $Ca_3(PO_4)_2$: I. 3-стадийный синтез: $Ca_3(PO_4)_2 \xrightarrow[T]{+C,\ +SiO_2} P \xrightarrow{+O_2} P_2O_5 \xrightarrow{H_2O} H_3PO_4$ II. Обменное разложение фосфорита серной кислотой: $Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 2H_3PO_4 + 3CaSO_4\downarrow$ Получаемая по этому способу кислота загрязнена сульфатом кальция. III. Окисление фосфора азотной кислотой (лабораторный способ): $3P + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3PO_4 + 5NO\uparrow$
Химические свойства *Кислотные функции*	H_3PO_4 проявляет все общие свойства кислот — взаимодействует с активными металлами, с основными оксидами и основаниями, образует соли аммония. Примеры реакций: $2H_3PO_4 + 6Na = 2Na_3PO_4 + 3H_2\uparrow$ $2H_3PO_4 + 3CaO = Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2O$

	$H_3PO_4 + nNaOH \xrightarrow{n=3} Na_3PO_4 + 3H_2O$ $H_3PO_4 + nNaOH \xrightarrow{n=2} Na_2HPO_4 + 2H_2O$ $H_3PO_4 + nNaOH \xrightarrow{n=1} NaH_2PO_4 + H_2O$ $H_3PO_4 + nNH_3 \xrightarrow{n=1} NH_4H_2PO_4$ $H_3PO_4 + nNH_3 \xrightarrow{n=2} (NH_4)_2HPO_4$
	В отличие от аниона NO_3^- в азотной кислоте, анион PO_4^{3-} окисляющим действием не обладает.
Качественная реакция на анион PO_4^{3-}	Реактивом для обнаружения анионов PO_4^{3-} (а также HPO_4^{2-}, $H_2PO_4^-$) является *раствор $AgNO_3$,* при добавлении которого образуется нерастворимый желтый фосфат серебра: $PO_4^{3-} + 3Ag^+ = Ag_3PO_4\downarrow$
Образование сложных эфиров	Сложные эфиры нуклеозидов и фосфорной кислоты являются структурными фрагментами природных биополимеров — **нуклеиновых кислот.** Фосфатные группы входят также в состав ферментов и витаминов.

Фосфаты. Фосфорные удобрения

H_3PO_4 как 3-основная кислота образует 3 типа солей, которые имеют большое практическое значение.

Название	Анион соли	Растворимость в воде	Примеры солей
Фосфаты	PO_4^{3-}	большинство нерастворимо (кроме фосфатов щел. Ме и аммония)	Na_3PO_4 $Ca_3(PO_4)_2$
Гидрофосфаты	HPO_4^{2-}	растворимы	Na_2HPO_4 $CaHPO_4$
Дигидрофосфаты	$H_2PO_4^-$	очень хорошо растворимы	NaH_2PO_4 $Ca(H_2PO_4)_2$

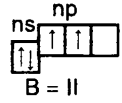
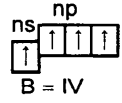
Растворимые соли фосфорной кислоты в водных растворах подвергаются гидролизу.

Фосфаты и гидрофосфаты кальция и аммония используются в качестве **фосфорных удобрений.**

Название удобрения	Химический состав и способ получения
Фосфоритная мука	Тонкоизмельченный природный фосфат кальция $Ca_3(PO_4)_2$
Простой суперфосфат	$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaSO_4$
Двойной суперфосфат	$Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 = 3Ca(H_2PO_4)_2$
Преципитат	$Ca(OH)_2 + H_3PO_4 = CaHPO_4 \cdot 2H_2O$
Аммофос	$NH_3 + H_3PO_4 = NH_4H_2PO_4$ $2NH_3 + H_3PO_4 = (NH_4)_2HPO_4$
Аммофоска	Аммофос + KNO_3

1.4.6. Главная подгруппа IV группы

Общая характеристика подгруппы

Характеристика элементов	$_{6}C$ — $1s^2\mathbf{2s^2}\mathbf{2p^2}$ $_{14}Si$ — [Ne] $\mathbf{3s^2}\mathbf{3p^2}$ $_{32}Ge$ — [Ar] $3d^{10}\mathbf{4s^2}\mathbf{4p^2}$ $_{50}Sn$ — [Kr] $4d^{10}\mathbf{5s^2}\mathbf{5p^2}$ $_{82}Pb$ — [Xe] $4f^{14}5d^{10}\mathbf{6s^2}\mathbf{6p^2}$ Сходство элементов: — одинаковая структура внешнего электронного слоя атомов ns^2np^2; — p-элементы; — высшая С. О. +4; — типичные валентности II, IV.
Валентные состояния атомов	Для атомов всех элементов возможны 2 валентных состояния: 1. Основное $\mathbf{ns^2np^2}$ (невозбужденное)  Более характерно для Sn и Pb 2. Возбужденное $\mathbf{ns^1np^3}$  Более характерно для C, Si, Ge.
Простые вещества	Элементы подгруппы в свободном состоянии образуют твердые вещества, в большинстве случаев — с атомной кристаллической решеткой. Характерна аллотропия.

	Как физические, так и химические свойства простых веществ существенным образом различаются, причем вертикальные изменения часто имеют немонотонный характер. Обычно подгруппу делят на две части: 1 — углерод и кремний (неметаллы); 2 — германий, олово, свинец (металлы). Олово и свинец являются типичными металлами, германий, как и кремний, — полупроводники.
Оксиды и гидроксиды	**Низшие оксиды** $\overset{+2}{Э}O$ — CO, SiO — несолеобразующие; GeO, SnO, PbO — амфотерные **Высшие оксиды** $\overset{+4}{Э}O_2$ — CO_2, SiO_2 — кислотные; GeO_2, SnO_2, PbO_2 — амфотерные Существуют многочисленные гидроксопроизводные типа **$ЭO \cdot nH_2O$** и **$ЭO_2 \cdot nH_2O$**, которые проявляют слабокислотные или амфотерные свойства.
Соединения с водородом $ЭH_4$	Ввиду близости значений ЭО связи Э–Н являются ковалентными, малополярными. Гидриды $ЭH_4$ при обычных условиях представляют собой газы, плохо растворимые в воде.
Сравнительная характеристика	CH_4 метан → SiH_4 силан → GeH_4 герман → SnH_4 станнан → PbH_4 не получен Прочность молекул↓ Химическая активность↑ Восстановительная способность↑
Химическая активность	Метан химически малоактивен, остальные гидриды очень реакционноспособны, они полностью разлагаются водой с выделением водорода: $ЭH_4 + 2H_2O = ЭO_2 + 4H_2\uparrow$ или $ЭH_4 + 6H_2O = H_2[Э(OH)_6] + 4H_2\uparrow$
Способы получения	Гидриды $ЭH_4$ получают *косвенным путем*, так как прямой синтез из простых веществ возможен только в случае CH_4, но и эта реакция протекает обратимо и в очень жестких условиях.

	Обычно для получения гидридов используют соединения соответствующих элементов с активными металлами, например: $Al_4C_3 + 12H_2O = 3CH_4\uparrow + 4Al(OH)_3$ $Mg_2Si + 4HCl = SiH_4\uparrow + 2MgCl_2$
Углеводороды, кремневодороды, германоводороды	Углерод с водородом, кроме CH_4, образует бесчисленное множество соединений C_xH_y — углеводородов (предмет изучения органической химии). Получены также кремневодороды и германоводороды общей формулы $Э_nH_{2n+2}$, где $n \leq 8$. Практического значения не имеют.

По значимости 2 элемента главной подгруппы IV группы занимают особое положение. **Углерод** является основой органических соединений, следовательно — главным элементом живой материи. **Кремний** — главный элемент всей неживой природы.

Углерод и его соединения

$_6C\ 1s^22s^22p^2$
A_r 12,011
Изотопы: ^{12}C (98,892 %) ^{13}C (1,108 %) ^{14}C (радиоактивный)
ЭО 2,5

Кларк в земной коре 0,48 % по массе.

Формы нахождения:

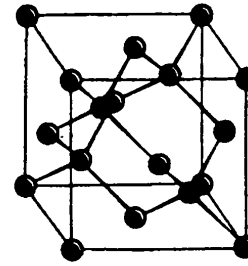
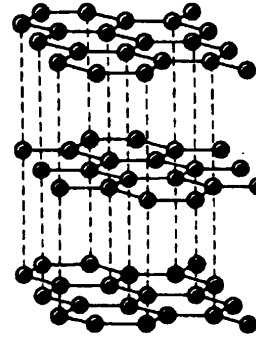
а) в свободном виде (каменный уголь, алмазы);
б) в составе карбонатов ($CaCO_3$, $MgCO_3$ и др.);
в) в составе горючих ископаемых (уголь, нефть, газ);
г) в виде CO_2 — в атмосфере (0,03 % по объему);
д) в Мировом океане — в виде анионов HCO_3^-;
е) в составе живой материи (~18 % углерода).

Химия соединений углерода — это, в основном, органическая химия. В курсе неорганической химии изучаются следующие С-содержащие вещества: свободный углерод, оксиды (CO и CO_2), угольная кислота, карбонаты и гидрокарбонаты.

Свободный углерод. Аллотропия

В свободном состоянии углерод образует 3 аллотропные модификации: *алмаз, графит* и искусственно получаемый *карбин*. Эти видоизменения углерода различаются кристаллохимическим строением и физическими характеристиками.

Алмаз *Кристаллохимическое строение*	В кристалле алмаза каждый атом углерода связан прочными ковалентными связями с четырьмя другими, размещенными вокруг него на одинаковых расстояниях. Все атомы углерода находятся в состоянии sp^3-*гибридизации*. Атомная кристаллическая решетка алмаза имеет тетраэдрическое строение.

	 Схема расположения атомов углерода в алмазе
Физические свойства	Алмаз — бесцветное, прозрачное, сильно преломляющее свет вещество. Отличается самой большой твердостью среди всех известных веществ. Алмаз хрупкий, тугоплавкий, плохо проводит тепло и электрический ток. Небольшие расстояния между соседними атомами углерода (0,154 нм) обусловливают довольно большую плотность алмаза (3,5 г/см^3).
Графит *Кристаллохимическое строение*	В кристаллической решетке графита каждый атом углерода находится в состоянии *sp^2-гибридизации* и образует три прочные ковалентные связи с атомами углерода, расположенными в том же слое. В образовании этих связей участвуют по три электрона каждого атома углерода, а четвертые валентные электроны образуют π-связи и являются относительно свободными (подвижными). Они обусловливают электро- и теплопроводность графита. Длина ковалентной связи между соседними атомами углерода в одной плоскости равна 0,152 нм, а расстояние между атомами **C** в различных слоях больше в 2,5 раза, поэтому связи между ними слабые.  Схема расположения атомов углерода в графите

Физические свойства	Графит — непрозрачное, мягкое, жирное на ощупь вещество серо-черного цвета с металлическим блеском; хорошо проводит тепло и электрический ток. Графит имеет меньшую плотность по сравнению с алмазом, легко расщепляется на тонкие чешуйки.
Разновидности графита	Разупорядоченная структура мелкокристаллического графита лежит в основе строения различных форм *аморфного углерода,* важнейшими из которых являются *кокс, бурые и каменные угли, сажа, активированный (активный) уголь.*
Карбин	Эту аллотропную модификацию углерода получают каталитическим окислением (дегидрополиконденсацией) ацетилена. Карбин — цепочечный полимер, имеющий две формы: ...–C≡C–C≡C–... и ...=C=C=C= Карбин обладает полупроводниковыми свойствами.

Химические свойства углерода

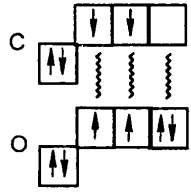
При об. Т обе модификации углерода (алмаз и графит) химически инертны. Мелкокристаллические формы графита — кокс, сажа, активированный уголь — более реакционноспособны, но, как правило, после их предварительного нагревания до высокой Т.

С — активный восстановитель: $C^0 \xrightarrow{-2e^-} C^{+2}$ (CO) $C^0 \xrightarrow{-4e^-} C^{-4}$ (CO_2) *Реакции с более ЭО неметаллами*	1. Взаимодействие с кислородом $C + O_2 = CO_2 + 393{,}5$ кДж (в избытке O_2) $2C + O_2 = 2CO + 221$ кДж (при недостатке O_2) Сжигание угля — один из важнейших источников энергии. 2. Взаимодействие с фтором и серой $C + 2F_2 \overset{T}{=} CF_4$ тетрафторид углерода $C + 2S \overset{T}{=} CS_2$ (пары) сероуглерод
Реакции с оксидами металлов (карботермия)	Кокс — один из важнейших восстановителей, используемых в промышленности. В металлургии с его помощью получают металлы из оксидов, например: $3C + Fe_2O_3 \overset{T}{=} 2Fe + 3CO$ $C + ZnO \overset{T}{=} Zn + CO$

	При взаимодействии углерода с оксидами щелочных и щелочноземельных металлов восстановленный металл, соединяясь с углеродом, образует карбид. Например: $3C + CaO \overset{T}{=} \underset{\text{карбид кальция}}{CaC_2} + CO$
Реакции с кремнеземом	Кокс применяется также для получения кремния: $2C + SiO_2 \overset{T}{=} Si + 2CO$ При избытке кокса образуется карбид кремния (карборунд) SiC.
Получение «водяного газа» (газификация твердого топлива)	Пропусканием водяного пара через раскаленный уголь получают горючую смесь CO и H_2, называемую водяным газом: $C + H_2O \overset{T}{=} CO + H_2$
Реакции с окисляющими кислотами	Активированный или древесный уголь при нагревании восстанавливает анионы NO_3^- и SO_4^{2-} из концентрированных кислот: $C + 4HNO_3 \overset{T}{=} CO_2\uparrow + 4NO_2\uparrow + 2H_2O$ $C + 2H_2SO_4 \overset{T}{=} CO_2\uparrow + 2SO_2\uparrow + 2H_2O$
Реакции с расплавленными нитратами щелочных металлов	В расплавах KNO_3 и $NaNO_3$ измельченный уголь интенсивно сгорает с образованием ослепительного пламени: $5C + 4KNO_3 \overset{T}{=} 2K_2CO_3 + 3CO_2\uparrow + 2N_2\uparrow$
C — малоактивный окислитель: $C^\circ + 4\bar{e} \longrightarrow C^{-4}$ *Образование солеобразных карбидов с активными металлами*	Значительное ослабление неметаллических свойств у углерода выражается в том, что функции его как окислителя проявляются в гораздо меньшей степени, чем восстановительные функции. Только в реакциях с активными металлами атомы углерода переходят в отрицательно заряженные ионы $\overset{-4}{C}$ и $(C{\equiv}C)^{2-}$, образуя солеобразные карбиды: $3C + 4Al \overset{T}{=} Al_4\overset{-4}{C_3}$ карбид алюминия $2C + Ca \overset{T}{=} Ca\overset{-1}{C_2}$ карбид кальция

	Карбиды ионного типа — очень нестойкие соединения, они легко разлагаются под действием кислот и воды, что свидетельствует о неустойчивости отрицательно заряженных анионов углерода: $Al_4C_3 + 12H_2O = 3CH_4\uparrow + 4Al(OH)_3$ $CaC_2 + 2H_2O = C_2H_2\uparrow + Ca(OH)_2$
Образование ковалентных соединений с металлами	В расплавах смесей углерода с переходными металлами образуются карбиды преимущественно с ковалентным типом связи. Молекулы их имеют переменный состав, а вещества в целом близки к сплавам. Такие карбиды отличаются высокой устойчивостью, они химически инертны по отношению к воде, кислотам, щелочам и многим другим реагентам.
Взаимодействие с водородом	При высоких T и P, в присутствии никелевого катализатора, углерод соединяется с водородом: $C + 2H_2 \xrightleftharpoons{T,\ P,\ Ni} CH_4$ Реакция очень обратима и не имеет практического значения.

Монооксид углерода

Строение молекулы	**CO** — оксид углерода (II), *угарный газ*. В молекуле CO существует тройная связь. Две из трех связей образованы по обменному механизму, а одна — по донорно-акцепторному: :C⇐O:  Это самая прочная из всех двухатомных молекул (энергия связи 1069 кДж/моль), поэтому CO является химически малоактивным веществом. Наличие неподеленных электронных пар у атомов углерода и кислорода обусловливает возможность образования прочных комплексных соединений с d-элементами (см. ниже).

Физические свойства	При об. Т **CO** — бесцв. газ, без запаха, очень плохо растворяется в воде, лучше — в спирте. Монооксид углерода — ядовитый газ, разрушает комплекс гемоглобина с кислородом.
Способы получения	1. Промышленные: $\underset{\text{раскаленный}}{C} + \underset{\text{пар}}{H_2O} \overset{T}{=} \mathbf{CO} + H_2$ $CH_4 + H_2O \xrightarrow[\text{кат.}]{800–900°C} \mathbf{CO} + 3H_2$ $CH_4 + CO_2 \xrightarrow[\text{кат.}]{800–900°C} 2\mathbf{CO} + 2H_2$ В качестве катализаторов используют Ni, MgO, Al_2O_3. $2CH_4 + \underset{\text{недостаток}}{3O_2} \longrightarrow 2\mathbf{CO} + 4H_2O$ $2C + O_2 = 2\mathbf{CO}$ (горение угля в недостатке O_2) 2. Лабораторные: $\underset{\text{муравьиная кислота}}{HCOOH} \xrightarrow[H_2SO_4\text{конц.}]{T} \mathbf{CO} + H_2O$ $\underset{\text{щавелевая кислота}}{H_2C_2O_4} \xrightarrow[H_2SO_4\text{конц.}]{T} \mathbf{CO} + CO_2 + H_2O$
Химические свойства CO — несолеобразующий оксид	При обычных условиях не реагирует с водой, кислотами, щелочами, поэтому относится к типу несолеобразующих оксидов. Однако формально его можно рассматривать как *ангидрид муравьиной кислоты*. Основанием для этого является его образование при дегидратации HCOOH (см. выше), а также получение формиата натрия при пропускании CO через концентрированный раствор NaOH под высоким давлением: $CO + NaOH \overset{T,\ P}{=\!=} HCOONa$ формиат натрия
CO — сильный восстановитель	1. Взаимодействие с кислородом и галогенами: $2\overset{+2}{C}O + O_2 \overset{T}{=} 2\overset{+4}{C}O_2$* $\overset{+2}{C}O + Cl_2 \xrightarrow[\text{акт. C}]{h\nu} \overset{+4}{C}OCl_2$ фосген 2. Восстановление металлов из их оксидов (реакции осуществляются при T ~ 300—1500°C): $2CO + SnO_2 \overset{T}{=} Sn + 2CO_2$ $4CO + Fe_3O_4 \overset{T}{=} 3Fe + 4CO_2$ 3. Восстановление водорода из воды: $CO + H_2O \xrightarrow[\text{Fe, Cr}]{400–500°C} H_2 + CO_2$

* Эта реакция в присутствии катализаторов, содержащих Pt или Pd, происходит при об. Т, что используется для удаления CO из выхлопных газов автомобилей.

	4. Восстановление некоторых благородных металлов из солей (при комнатной Т): $CO + PdCl_2 + H_2O = Pd\downarrow + CO_2\uparrow + 2HCl$
Синтез органических соединений	1. Синтез метанола $CO + 2H_2 \xrightarrow[\text{кат.}]{T,\ P} CH_3OH$ 2. Синтез метана и его гомологов: $CO + 3H_2 \xrightarrow[Ni]{T,\ P} CH_4 + H_2O$ $nCO + (2n + 1)H_2 \xrightarrow[Fe]{T,\ P} C_nH_{2n+2} + nH_2O$
Образование карбонилов металлов	Молекулы CO довольно легко присоединяются к атомам некоторых d-металлов. В образовании донорно-акцепторных связей участвуют неподеленные электронные пары атомов углерода в молекулах CO и свободные орбитали атомов металлов: $4CO + Ni \overset{T}{=} [Ni(CO)_4]$ тетракарбонил никеля $5CO + Fe \overset{T}{=} [Fe(CO)_5]$ пентакарбонил железа
Образование карбоксигемоглобина	CO связывается с ионами Fe^{2+} в гемоглобине (Hb) подобно O_2. Сродство Hb человека к CO более чем в 200 раз превышает сродство к O_2, поэтому CO способен вытеснять O_2 из оксигемоглобина HbO_2: $HbO_2 + CO \longrightarrow HbCO + O_2$ Этим и объясняется высокая токсичность угарного газа.

Диоксид углерода

Строение молекулы	**CO_2** — оксид углерода (IV), углекислый газ, угольный ангидрид, диоксид углерода. В молекуле CO_2 атом углерода связан полярными ковалентными связями с двумя атомами кислорода: O=C=O. Молекула имеет симметричное линейное строение, вследствие чего в целом *неполярна* (дипольный момент равен 0).
Физические свойства	При обычных условиях CO_2 — бесцв. негорючий газ, значительно тяжелее воздуха, со слабым кисловатым запахом и вкусом. Уже при комнатной температуре под давлением сжижается, а при более низкой Т превращается в твердую снегообразную массу («сухой лед»). О растворении в воде — см. ниже.

Способы получения **CO_2** — конечный продукт окисления органических веществ в клетках аэробных организмов	1. Разложение карбонатов и гидрокарбонатов: $CaCO_3 \overset{T}{=} CaO + CO_2\uparrow$ $2NaHCO_3 \overset{T}{=} Na_2CO_3 + CO_2\uparrow + H_2O$ 2. Сжигание угля и других видов топлива: $C_xH_y + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$ 3. Действие сильных кислот на карбонаты и гидрокарбонаты: $MgCO_3 + 2HCl = MgCl_2 + H_2O + CO_2\uparrow$ 4. Спиртовое брожение глюкозы: $C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{ферменты}} 2CO_2\uparrow + 2C_2H_5OH$
Химические свойства **CO_2** — *кислотный оксид, ангидрид угольной кислоты*	Химически диоксид углерода — довольно инертное вещество. Основной тип взаимодействия CO_2 связан с проявлением свойств кислотного оксида. 1. Взаимодействие с водой. При растворении углекислого газа в воде небольшая часть его молекул (менее 1 %) соединяется с молекулами H_2O, образуя очень слабую угольную кислоту: $CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3$ 2. Взаимодействие со щелочами и основными оксидами. $CO_2 + 2NaOH = Na_2CO_3$ карбонат натрия $CO_2 + NaOH = NaHCO_3$ гидрокарбонат натрия $CO_2 + \underset{\text{известковая вода}}{Ca(OH)_2} = CaCO_3\downarrow + H_2O$ Эта реакция используется как качественная для обнаружения CO_2. 3. Взаимодействие с водными растворами солей, образованных очень слабыми кислотами (слабее угольной): $\underset{\text{силикат натрия}}{Na_2SiO_3} + CO_2 + H_2O = \underset{\text{кремнивая кислота}}{H_2SiO_3\downarrow} + Na_2CO_3$ $\underset{\text{фенолят калия}}{C_6H_5OK} + CO_2 + H_2O = \underset{\text{фенол}}{C_6H_5OH} + KHCO_3$
Фотосинтез	CO_2 — биохимически активное вещество. В листьях растений на свету из CO_2 и H_2O образуются углеводы и кислород: $nCO_2 + mH_2O \xrightarrow{\text{хлорофилл, hv}} \underset{\text{углеводы}}{C_n(H_2O)_m} + nO_2$

$\overset{+4}{C}O_2$ — *окислитель в реакциях с сильными восстановителями*	При высокой T диоксид углерода реагирует с очень активными металлами, а также с другими сильными восстановителями (C, H_2, NH_3). Примеры реакций: $CO_2 + 2Mg \overset{T}{=} 2MgO + C$ $CO_2 + C \overset{T}{=} 2CO$ $CO_2 + 3H_2 \xrightarrow[\text{кат.}]{T,\ P} \underset{\text{метанол}}{CH_3OH} + H_2O$
Синтезы с участием CO_2	а) Синтез мочевины (карбамида): $CO_2 + 2NH_3 \overset{T,\ P}{=\!=} CO(NH_2)_2 + H_2O$ б) Получение питьевой соды по методу Сольвэ: $NaCl + NH_3 + CO_2 + H_2O = NaHCO_3 + NH_4Cl$

Угольная кислота и карбонаты

Растворимость угольного ангидрида в воде при обычных условиях сравнительно невелика (в 1 л воды ~ 1 л CO_2), при этом только очень небольшая его часть (менее 1 %) соединяется с водой, образуя непрочную угольную кислоту:

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3$$

H_2CO_3 — слабая 2-основная кислота	Будучи 2-основной кислотой, H_2CO_3 диссоциирует ступенчато с образованием *гидрокарбонат-* и *карбонат-анионов:* $H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$ $K_{дисс} = 4{,}5 \cdot 10^{-7}$ (25°C) $HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-}$ $K_{дисс} = 5{,}6 \cdot 10^{-11}$ (25°C) Угольная кислота существует только в водных растворах, где количество ее молекул и анионов в сотни раз меньше, чем количество растворенных молекул CO_2. H_2CO_3 как индивидуальное вещество не имеет никакого значения, но ее соли очень устойчивы и весьма распространены.
Карбонаты *Растворимость в воде. Гидролиз*	Растворимыми в воде солями являются карбонаты щелочных металлов и аммония. Вследствие высокой степени гидролиза их водные растворы имеют сильнощелочную реакцию и в целом ряде случаев ведут себя как основания средней силы: $Na_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows NaOH + NaHCO_3$ $CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows OH^- + HCO_3^-$ pH 0,1 М р-ра равен ~ 11,7.

Химические свойства *а) отношение к нагреванию*	Карбонаты щелочных Ме при нагревании до т. пл. (~ 800—1000°С) не разлагаются. Все остальные карбонаты разлагаются, не достигнув т. пл., образуя углекислый газ и соответствующий оксид МеО. Термическое разложение $CaCO_3$ широко используется для получения негашеной извести и CO_2: $CaCO_3 \xlongequal{950°C} CaO + CO_2\uparrow$ При Т от 700 до 900°С эта реакция обратима, ее равновесие смещают путем изменения давления CO_2. Особенно легко разлагается карбонат аммония: $(NH_4)_2CO_3 \xlongequal{T} 2NH_3\uparrow + CO_2\uparrow + H_2O$
б) взаимодействие с кислотами	Почти все кислоты, даже такие слабые, как уксусная, легко разлагают карбонаты, вытесняя из них угольную кислоту в виде CO_2 и H_2O: $Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + CO_2\uparrow$ $CaCO_3 + 2HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + H_2O + CO_2\uparrow$ $(NH_4)_2CO_3 + 2CH_3COOH = 2CH_3COONH_4 + CO_2\uparrow + H_2O$
в) превращение в гидрокарбонаты	При пропускании CO_2 в растворы карбонатов или при постепенном добавлении к ним кислот происходит образование кислых солей — гидрокарбонатов: $Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2NaHCO_3$ $Na_2CO_3 + HCl = NaHCO_3 + NaCl$ В природе происходит медленное растворение известняков под действием атмосферных осадков и CO_2: $CaCO_3 + H_2O + CO_2 = Ca(HCO_3)_2$
Гидрокарбонаты	Катионы NH_4^+, щел. и щел.-зем. Ме, а также некоторые другие 2-зарядные катионы образуют с анионами HCO_3^- соли — гидрокарбонаты. Все они легко растворяются в воде, *за исключением $NaHCO_3$*. При кипячении растворов гидрокарбонатов происходит их превращение в карбонаты или гидроксиды металлов с отщеплением CO_2: $Ca(HCO_3)_2 \xlongequal{T} CaCO_3\downarrow + H_2O + CO_2\uparrow$ $Mg(HCO_3)_2 \xlongequal{T} Mg(OH)_2\downarrow + H_2O + 2CO_2\uparrow$ Водные растворы гидрокарбонатов также имеют щелочную среду вследствие гидролиза, но pH значительно меньше, чем у растворов карбонатов. Гидролиз аниона HCO_3^- протекает по схеме: $HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows OH^- + H_2CO_3$
Питьевая сода $NaHCO_3$	Сода — один из главных продуктов неорганического синтеза. В промышленности ее получают *аммиачно-хлоридным способом*, основанном на малой растворимости $NaHCO_3$ в воде (метод Сольвэ):

	$NH_3 + CO_2 + H_2O = NH_4HCO_3$ $NH_4HCO_3 + NaCl = NaHCO_3\downarrow + NH_4Cl$ $NH_3 + CO_2 + H_2O + NaCl = NaHCO_3\downarrow + NH_4Cl$ При прокаливании $NaHCO_3$ разлагается с образованием Na_2CO_3, CO_2 и воды.
Качественная реакция на карбонат-анионы	а) Распознавание карбонатов в виде твердых веществ производится с помощью HCl или H_2SO_4 (разбавленных растворов). Выделяющийся при их взаимодействии CO_2 определяют по помутнению известковой воды: $CO_3^{2-} + 2H^+ = CO_2\uparrow + H_2O$ $CO_2 + Ca(OH)_2 = CaCO_3\downarrow + H_2O$ При избытке CO_2 помутнение исчезает и раствор вновь становится прозрачным: $CaCO_3 + H_2O + CO_2 = Ca(HCO_3)_2$ б) Распознавание карбонат-анионов в растворе можно осуществить введением катионов Ca^{2+}, что приводит к выпадению в осадок нерастворимого $CaCO_3$.

Исторические и технические названия некоторых карбонатов

Формула соли	Названия
$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	*Кристаллическая* сода
Na_2CO_3	*Кальцинированная* сода
$NaHCO_3$	*Питьевая* сода
K_2CO_3	Поташ
$CaCO_3$	Кальцит, известняк, мел, мрамор
$MgCO_3$	Магнезит
$CaCO_3 \cdot MgCO_3$	Доломит
$(CuOH)_2CO_3$	Малахит, основной карбонат меди
$FeCO_3$	Шпатовый железняк

Кремний и его соединения

$_{14}Si\ 1s^22s^22p^6\mathbf{3s^23p^2}$
A_r 28,0855
Изотопы:
^{28}Si (92,27 %)
^{29}Si (4,68 %)
^{30}Si (3,05 %)
ЭО 1,8

Кремний — второй после кислорода по распространенности в земной коре элемент (27,6 % по массе). В свободном состоянии в природе не встречается, находится преимущественно в виде **SiO_2** или **силикатов.**

Соединения Si токсичны; вдыхание мельчайших частиц SiO_2 и др. соединений кремния (например, асбеста) вызывает опасную болезнь — *силикоз.*

Валентность и степени окисления	Основное состояние атома — Возбужденное состояние атома 3s: ↑↓; 3p: ↑ ↑ ; +E → 3s: ↑; 3p: ↑ ↑ ↑ Валентность = II — Валентность = IV Наиболее устойчивой степенью окисления Si является +4. В соединениях с металлами (силицидах) С. О. (Si) = –4.
Способы получения кремния	Самым распространенным природным соединением кремния является *кремнезем* (диоксид кремния) SiO_2. Он является основным сырьем для получения кремния. 1) Восстановление SiO_2 углеродом в дуговых печах при 1800°С: $SiO_2 + 2C = \mathbf{Si} + 2CO$ 2) Высокочистый Si из технического продукта получают согласно схеме: Si (техн.) $\xrightarrow{+Cl_2}$ $SiCl_4$ $\xrightarrow[-HCl]{+H_2}$ **Si** (чистый) Si (техн.) $\xrightarrow{+Mg}$ Mg_2Si $\xrightarrow[-MgCl_2]{+HCl}$ SiH_4 $\xrightarrow{\sim 1000°C}$ **Si** + H_2
Физические свойства кремния	Аллотропные модификации кремния: 1) **Кристаллический кремний** — в-во серебристо-серого цвета с металлическим блеском, кристаллическая решетка типа алмаза; т. пл. 1415°С, т. кип. 3249°С, плотность 2,33 г/см^3; является *полупроводником.* 2) **Аморфный кремний** — порошок бурого цвета
Химические свойства кремния В большинстве реакций Si выступает в роли **восстановителя:** $Si^0 - 4\bar{e} \longrightarrow Si^{+4}$	При низких Т кремний химически инертен, при нагревании его реакционная способность резко возрастает. 1. С кислородом взаимодействует при Т > 400°С: $Si + O_2 = SiO_2$ оксид кремния (IV) 2. С фтором реагирует уже при комнатной Т: $Si + 2F_2 = SiF_4$ тетрафторид кремния 3. С остальными галогенами реакции идут при Т = 300—500°С: $Si + 2Hal_2 = SiHal_4$ 4. С парами серы при 600°С образует дисульфид: $Si + 2S = SiS_2$ 5. Реакция с азотом происходит выше 1000°С: $3Si + 2N_2 = Si_3N_4$ нитрид кремния 6. При Т ≈ 1150°С реагирует с углеродом:

В реакциях с металлами Si — **окислитель:** $Si^0 + 4\bar{e} \longrightarrow Si^{-4}$ (см. п. 11).	$Si + C = SiC$ карбид кремния (карборунд) (В промышленности карборунд получают из песка и угля по реакции: $SiO_2 + 3C \xlongequal{\sim 2000°C} SiC + 2CO$ По твердости карборунд близок к алмазу) 7. С **водородом** кремний непосредственно **не реагирует.** 8. Кремний стоек к действию кислот. Взаимодействует только со смесью азотной и фтороводородной (плавиковой) кислот: $3Si + 12HF + 4HNO_3 = 3SiF_4 + 4NO + 8H_2O$ 9. Реагирует с растворами щелочей с образованием силикатов и выделением водорода: $Si + 2NaOH + H_2O = Na_2SiO_3 + 2H_2\uparrow$ 10. Восстановительные свойства кремния используют для выделения металлов из их оксидов: $2MgO + Si \overset{T}{=} 2Mg + SiO_2$ 11. Кремний образует *силициды* с s-металлами и большинством d-металлов. Состав силицидов данного металла может быть различен. (Например, $FeSi$ и $FeSi_2$; Ni_2Si и $NiSi_2$.) Один из наиболее известных силицидов — *силицид магния,* который можно получать прямым взаимодействием простых веществ: $2Mg + Si \overset{T}{=} Mg_2Si$
Силан (моносилан) $\boxed{SiH_4}$	**Силаны (кремневодороды)** Si_nH_{2n+2} (ср. с алканами), где n = 1—8. Силаны — аналоги алканов, отличаются от них неустойчивостью цепей –Si–Si–.
Физические свойства	**Моносилан SiH_4** — бесцв. газ с неприятным запахом; растворяется в этаноле, бензине.
Способы получения	1. Разложение силицида магния соляной кислотой: $Mg_2Si + 4HCl = 2MgCl_2 + \mathbf{SiH_4}\uparrow$ 2. Восстановление галогенидов Si алюмогидридом лития: $SiCl_4 + LiAlH_4 = \mathbf{SiH_4}\uparrow + LiCl + AlCl_3$
Химические свойства	Силан — сильный восстановитель. 1. SiH_4 окисляется кислородом даже при очень низких T: $SiH_4 + 2O_2 = SiO_2 + 2H_2O$ 2. SiH_4 легко гидролизуется, особенно в щелочной среде: $SiH_4 + 2H_2O = SiO_2 + 4H_2$ $SiH_4 + 2NaOH + H_2O = Na_2SiO_3 + 4H_2$

Оксид кремния (IV) (кремнезем) $\boxed{SiO_2}$ Формы существования. Физические свойства	Кремнезем существует в виде различных форм: *кристаллической, аморфной и стеклообразной.* Наиболее распространенной кристаллической формой является *кварц.* При разрушении кварцевых горных пород образуются *кварцевые пески.* Монокристаллы кварца — прозрачны, бесцветны (горный хрусталь) или окрашены примесями в различные цвета (аметист, агат, яшма и др.). Аморфный SiO_2 встречается в виде минерала *опала*; искусственно получают *силикагель,* состоящий из коллоидных частиц SiO_2 и являющийся очень хорошим адсорбентом. Стеклообразный SiO_2 известен как *кварцевое стекло.* В воде SiO_2 растворяется очень незначительно, в органических растворителях также практически не растворяется. Кремнезем является диэлектриком.
Химические свойства	SiO_2 — кислотный оксид, поэтому аморфный кремнезем медленно растворяется в водных растворах щелочей: $SiO_2 + 2NaOH = Na_2SiO_3 + H_2O$ SiO_2 взаимодействует также при нагревании с основными оксидами: $SiO_2 + K_2O = K_2SiO_3$; $SiO_2 + CaO = CaSiO_3$ Будучи нелетучим оксидом, SiO_2 вытесняет углекислый газ из Na_2CO_3 (при сплавлении): $SiO_2 + Na_2CO_3 = Na_2SiO_3 + CO_2\uparrow$ Кремнезем реагирует с фтороводородной кислотой, образуя *кремнефтористоводородную кислоту* H_2SiF_6: $SiO_2 + 6HF = H_2SiF_6 + 2H_2O$ При 250—400°C SiO_2 взаимодействует с газообразным HF и F_2, образуя тетрафторсилан (тетрафторид кремния): $SiO_2 + 4HF_{(газ.)} = SiF_4 + 2H_2O$ $SiO_2 + 2F_2 = SiF_4 + O_2$
Кремниевые кислоты $\boxed{nSiO_2 \times mH_2O}$	Известны: — ортокремниевая кислота H_4SiO_4; — метакремниевая (кремниевая) кислота H_2SiO_3; — ди- и поликремниевые кислоты. Все кремниевые кислоты малорастворимы в воде, легко образуют коллоидные растворы.
Способы получения	1. Осаждение кислотами из растворов силикатов щелочных металлов: $Na_2SiO_3 + 2HCl = H_2SiO_3\downarrow + 2NaCl$ 2. Гидролиз хлорсиланов: $SiCl_4 + 4H_2O = H_4SiO_4 + 4HCl$

Химические свойства	Кремниевые кислоты — **очень слабые кислоты** (слабее угольной кислоты). При нагревании они дегидратируются с образованием в качестве конечного продукта кремнезема: $H_4SiO_4 \xrightarrow{-H_2O} H_2SiO_3 \xrightarrow{-H_2O} SiO_2$
Силикаты — соли кремниевых кислот	Поскольку кремниевые кислоты чрезвычайно слабые, их соли в водных растворах сильно гидролизованы: $Na_2SiO_3 + H_2O \rightleftarrows NaHSiO_3 + NaOH$ $SiO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HSiO_3^- + OH^-$ (щелочная среда) По этой же причине при пропускании углекислого газа через растворы силикатов происходит вытеснение из них кремниевой кислоты: $K_2SiO_3 + CO_2 + H_2O = H_2SiO_3\downarrow + K_2CO_3$ $SiO_3^{2-} + CO_2 + H_2O = H_2SiO_3\downarrow + CO_3^{2-}$ Данную реакцию можно рассматривать как **качественную реакцию на силикат-ионы.** Среди силикатов хорошо растворимыми являются только Na_2SiO_3 и K_2SiO_3, которые называются *растворимым стеклом,* а их водные растворы — *жидким стеклом.*
Стекло	Обычное оконное стекло имеет состав $Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$, т. е. является смесью силикатов натрия и кальция. Его получают сплавлением соды Na_2CO_3, известняка $CaCO_3$ и песка SiO_2: $Na_2CO_3 + CaCO_3 + 6SiO_2 \xlongequal{1400°C} Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2 + 2CO_2\uparrow$
Цемент	Порошкообразный вяжущий материал, образующий при взаимодействии с водой пластичную массу, превращающуюся со временем в твердое камневидное тело; основной строительный материал. Химический состав наиболее распространенного портланд-цемента (в % по массе) — 20—23% SiO_2; 62—76 % CaO; 4—7 % Al_2O_3; 2—5% Fe_2O_3; 1—5% MgO.

ЧАСТЬ II
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

2.1. Основные положения органической химии

Определение органической химии (ОХ)	ОХ — химия соединений углерода, или точнее, это химия углеводородов (УВ) и их производных.
Определение углеводородов	УВ — простейшие органические вещества, молекулы которых состоят из атомов только двух элементов — углерода и водорода.
Определение производных УВ	Производные УВ — продукты замещения атомов водорода в молекулах УВ на другие атомы или группы атомов.
Основные положения теории химического строения органических соединений	Теория химического строения (А. М. Бутлеров, 1861 г.) является фундаментом ОХ. Ее основные положения: I. Атомы в молекулах органических веществ соединяются друг с другом в определенной последовательности в соответствии с их валентностью. Порядок соединения атомов в молекуле называется **химическим строением** вещества, которое выражается **структурными формулами.** Валентность углерода во всех органических соединениях равна IV. Особенностью углерода является способность его атомов образовывать связи друг с другом. Углерод-углеродные цепи могут быть **прямыми, разветвленными** и **циклическими.** Связи между атомами углерода могут быть **одинарными, двойными** и **тройными:** $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$; $>C=C<$; $-C\equiv C-$

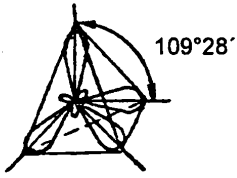
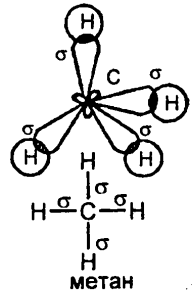
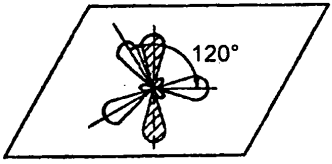
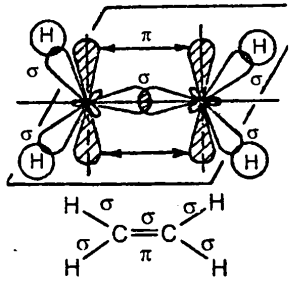
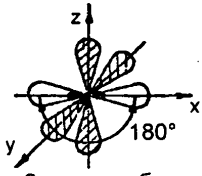
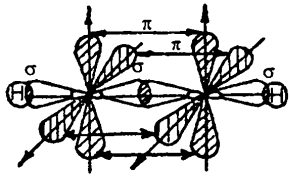
	Современные представления об электронном строении атомов углерода при образовании ими различных типов связи представлены в таблице «Валентные состояния и типы гибридизации атома углерода».
	II. Свойства веществ зависят не только от качественного и количественного состава, но и от строения их молекул.
	Вещества, имеющие одинаковый состав, но разное строение молекул и поэтому разные свой-

Валентные состояния и типы

Валентное состояние	Типы связей	Тип гибридизации
Первое	σ σ—C—σ σ Атом углерода соединен с 4-мя атомами, образует 4 σ-связи	X Y Z 2p 2s z x y $2s + 2p_x + 2p_y + 2p_z$ sp^3-гибридизация Смешиваются все 4 электронных облака
Второе	σ C=σ σ π Атом углерода соединен с 3-мя атомами, образует 3 σ-связи и 1 π-связь	X Y Z 2p 2s z x y $2s + 2p_x + 2p_y$ sp^2-гибридизация Смешиваются 3 электронных облака
Третье	σ σ π —C≡ π Атом углерода соединен с 2-мя атомами, образует 2 σ-связи и 2 π-связи	X Y Z 2p 2s z x y $2s + 2p_x$ sp-гибридизация Смешиваются 2 электронных облака

	ства, называются изомерами. Явление существования изомеров — изомерия (типы изомерии см. далее). III. В молекулах органических веществ существует взаимное влияние атомов как связанных, так и непосредственно друг с другом не связанных. Поэтому одна и та же атомная группа (например, -OH, -CH_3 и др.) проявляет различные свойства в зависимости от характера соседней группы атомов.

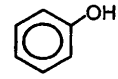
гибридизации атома углерода

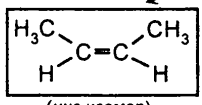
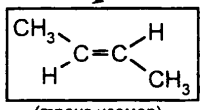
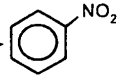
Схематическое изображение электронных облаков	Примеры молекул
 Образуются 4 новых гибридных облака, которые направлены в пространстве к вершинам тетраздра	 метан
 Образуются 3 новых гибридных облака, которые располагаются в одной плоскости под углом 120°. Электронное облако, не участвующее в гибридизации, перпендикулярно этой плоскости.	 этен
 Образуются 2 новых гибридных облака, которые располагаются на линии под углом 180°. Электронные облака, не участвующие в гибридизации, взаимно перпендикулярны.	 этин

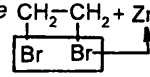
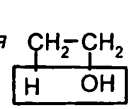
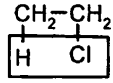
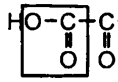
6. Зак. 391

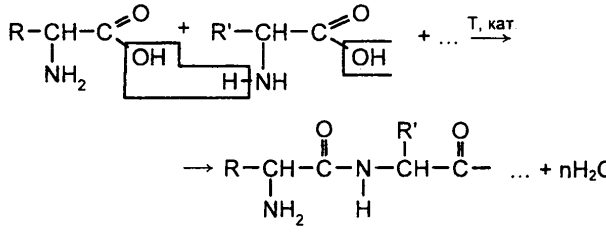
Понятие о функциональных группах и углеводородных радикалах	Разнообразные органические соединения можно рассматривать как производные УВ, полученные введением в них функциональных групп. Функциональная группа — это атом или группа атомов неуглеводородного характера, определяющая принадлежность соединения к определенному классу и обусловливающая важнейшие химические свойства веществ. Остаток УВ, связанный с функциональной группой, называется углеводородным радикалом (R).
Классификация органических веществ по строению углеводородного радикала	**Органические соединения** **Алифатические (ациклические)** Соединения с открытой углеродной цепью (прямой или разветвленной) **Предельные** Атомы углерода связаны только одинарными связями $CH_3-CH_2-CH_3$ **Непредельные** Содержат кратные углерод-углеродные связи $CH_3-C(CH_3)=CH_2$ **Циклические** **Карбоциклические** Содержат циклы, состоящие только из атомов углерода H_2C-CH_2 H_2C-CH_2 **Гетероциклические** Содержат циклы, в состав которых входят не только атомы углерода (например, N, O, S) CH, HC, CH, HC, CH, N

	Функциональная группа		Название класса	Примеры веществ
	Формула	Название		
	1	2	3	4
Классификация органических веществ по функциональным группам	–F, –Cl, –Br, –I (-Hal)	Галогены	Галогенпроизводные УВ	CH_3Cl, Br
			Галогенангидриды карбоновых кислот	$CH_3-C(=O)Cl$

	1	2	3	4
	-OH	Гидроксильная группа (гидроксил)	Спирты	$CH_3–CH_2–OH$
			Фенолы	
	–O–	Эфирная	Простые эфиры	$CH_3–O–CH_3$
	$-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-$	Карбонильная группа (карбонил)	Кетоны	$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$
	$-C\overset{O}{\diagup\!\!\diagdown}H$	Альдегидная группа	Альдегиды	$CH_3-C\overset{O}{\diagup\!\!\diagdown}H$
	$-C\overset{O}{\diagup\!\!\diagdown}OH$	Карбоксильная группа (карбоксил)	Карбоновые кислоты	$CH_3-C\overset{O}{\diagup\!\!\diagdown}OH$
	$-C\overset{O}{\diagup\!\!\diagdown}O-$	Сложноэфирная группа	Сложные эфиры	$CH_3-C\overset{O}{\diagup\!\!\diagdown}O-C_2H_5$
	$–NH_2$	Аминогруппа	Первичные амины	$CH_3–CH_2–NH_2$
	$–NO_2$	Нитрогруппа	Нитросоединения	$C_2H_5–NO_2$
	$–SO_3H$	Сульфогруппа	Сульфокислоты (сульфоновые кислоты)	$CH_3–SO_3H$
	–SH	Меркаптогруппа (сульфгидрильная группа)	Тиоспирты (тиолы)	$CH_3–SH$
Понятие о гомологических рядах и гомологах	Гомологическим называется ряд соединений, имеющих однотипное строение и обладающих сходными химическими свойствами, соседние члены которого отличаются друг от друга на метиленовую группу CH_2. Эта группа называется **гомологической разностью.** Члены одного гомологического ряда являются по отношению друг к другу **гомологами.** Состав всех соединений данного гомологического ряда может быть выражен **общей формулой.** Гомологические ряды существуют для всех классов органических соединений. Первые члены гомологического ряда предельных одноатомных спиртов: CH_3OH; C_2H_5OH; C_3H_7OH; C_4H_9OH... Общая формула: $C_nH_{2n+1}OH$			

Типы изомерии	**I. Структурная изомерия** а) Изомерия углеродной цепи $CH_3–CH_2–CH_2–CH_2–CH_3$ ← C_5H_{12} → $CH_3–CH(CH_3)–CH_2–CH_3$ (прямая цепь) (разветвленная цепь) б) Изомерия положения кратной связи $\overset{1}{C}H_2=\overset{2}{C}H–CH_2–CH_2–CH_3$ ← C_5H_{10} → $CH_3–\overset{2}{C}H=\overset{3}{C}H–CH_2–CH_3$ в) Изомерия положения функциональной группы $CH_3–CH_2–\overset{1}{C}H_2–Br$ ← C_3H_7Br → $CH_3–\overset{2}{C}H(Br)–CH_3$ г) Межклассовая изомерия $CH_3–CH_2–OH$ ← C_2H_6O → $CH_3–O–CH_3$ (спирт) (простой эфир) **II. Пространственная (*цис-транс*-изомерия)** $CH_3–CH=CH–CH_3$  (*цис*-изомер)  (*транс*-изомер)
Типы реакций в органической химии	В основу классификации реакций в органической химии можно положить характер превращения органического вещества (субстрата) и природу реагента.
1. Реакции замещения	Общая схема: $R–X + Y–Z \longrightarrow R–Y + XZ$ (субстрат) (реагент) Примеры: а) *галогенирование* $CH_4 + Cl–Cl \xrightarrow{h\nu} CH_3Cl + HCl$ б) *нитрование* $+ HO–NO_2 \xrightarrow{T, H_2SO_4}$  $+ H_2O$ в) *аминирование* $C_2H_5–OH + H–NH_2 \xrightarrow{T, Al_2O_3} C_2H_5NH_2 + H_2O$
2. Реакции присоединения (возможны только для органических соединений, содержащих π-связи)	Общая схема (для соединений с двойной связью): $R–CH=CH–R' + X–Y \longrightarrow R–CH(X)–CH(Y)–R'$ Примеры: а) *гидрирование* $CH_2=CH_2 + H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3–CH_3$ $(+H_2)$ б) *галогенирование* $CH_3–CH=CH_2 + Br_2 \rightarrow CH_3–CH(Br)–CH_2(Br)$ $(+Hal_2)$

	в) *гидратация* $CH_2{=}CH_2 + HOH \xrightarrow{H^+} CH_3{-}CH_2OH$ $(+H_2O)$ г) *гидрогалогенирование* $CH_2{=}CH_2 + HCl \longrightarrow CH_3{-}CH_2Cl$ $(+HHal)$
3. Реакции отщепления (элиминирования)	Примеры: а) *дегидрирование* $CH_3{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{T,\ кат.} CH_3{-}CH{=}CH_2 + H_2$ $(-H_2)$ б) *дегалогенирование* $CH_2{-}CH_2 + Zn \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + ZnBr_2$ $(-Hal_2)$  в) *дегидратация* $CH_2{-}CH_2 \xrightarrow{T,\ H_2SO_4} CH_2{=}CH_2 + H_2O$ $(-H_2O)$  г) *дегидрогалогенирование* $(-HHal)$ $CH_2{-}CH_2 + KOH \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + KCl + H_2O$ (спирт. р-р)  д) *декарбоксилирование* $(-CO_2)$ $HO{-}C{-}C{-}OH \xrightarrow{T} H{-}C{<}^{O}_{OH} + CO_2$ 
4. Реакции разложения	Расщепление органического вещества на более простые органические вещества. Примеры: а) *крекинг* (разложение УВ в результате разрыва связей С–С) $C_8H_{18} \xrightarrow{T} C_4H_{10} + C_4H_8$ б) *гидролиз* (разложение под действием воды) $CH_3{-}C{<}^{O}_{O-C_2H_5} + H_2O \overset{H^+}{\rightleftarrows} CH_3{-}C{<}^{O}_{OH} + C_2H_5OH$ в) *брожение* (расщепление органических веществ под действием ферментов) $\underset{(глюкоза)}{C_6H_{12}O_6} \xrightarrow{ферм.} 2C_2H_5OH + 2CO_2\uparrow$
5. Реакции ди-, три-, полимеризации (возможны	Соединение двух, трех или большего числа одинаковых молекул в одну, называемую соответственно димером, тримером или полимером, без образования побочных продуктов.

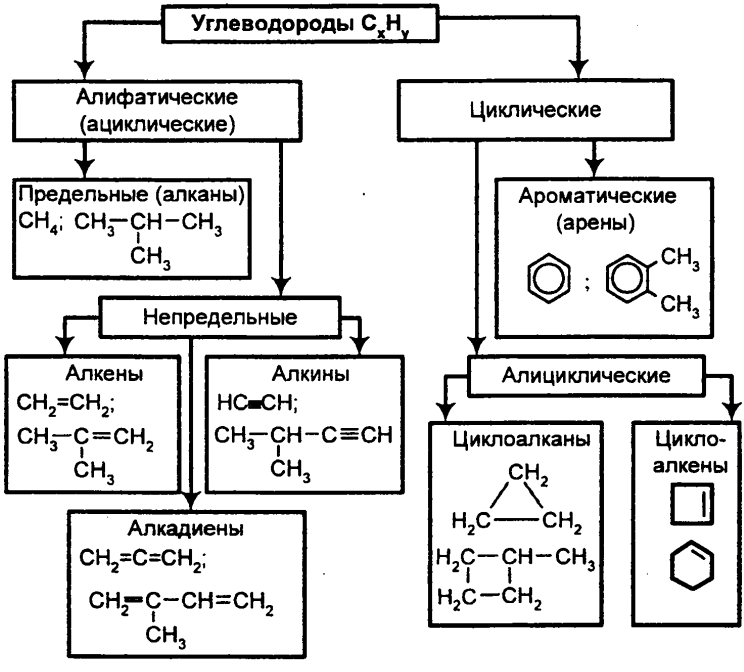
только для соединений, содержащих кратные связи)	Примеры: а) *димеризация* $HC{\equiv}CH + HC{\equiv}CH \xrightarrow{кат.} CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH$ б) *тримеризация* $3HC{\equiv}CH \xrightarrow{T,\ кат.}$ в) *полимеризация* $nCH_2{=}CH_2 \xrightarrow{T,\ P,\ кат.} (-CH_2-CH_2-)_n$
6. Реакции конденсации и поликонденсации	Соединение двух или большего числа одинаковых или разных органических молекул друг с другом, сопровождающееся отщеплением каких-либо (как правило, неорганических) молекул. Примеры: а) *конденсация галогеналканов* (реакция Вюрца) $CH_3CH_2{-}Cl + 2Na + CH{-}CH_2CH_3 \xrightarrow{T} CH_3CH_2CH_2CH_3 + 2NaCl$ б) *поликонденсация аминокислот* с образованием полипептидов (белков) 
7. Реакции окисления	Реакции, в ходе которых повышается степень окисления атомов углерода в молекуле органического вещества. Примеры: а) *полное окисление (горение)* $\overset{-4}{C}H_4 + 2O_2 \xrightarrow{T} \overset{+4}{C}O_2 + 2H_2O$ $4\overset{-2}{C}H_3NH_2 + 9O_2 \xrightarrow{T} 4\overset{+4}{C}O_2 + 10H_2O + 2N_2$ б) *неполное окисление* $CH_3{-}\overset{-1}{C}H_2{-}OH + CuO \xrightarrow{T} CH_3{-}\overset{+1}{C}(=O)H + Cu + H_2O$

Сравнительная характеристика неорганических и органических веществ

Типичные неорганические вещества (соли, кислоты, основания, оксиды)	**Типичные органические вещества** (углеводороды и их производные)
Связи между атомами — ионные или полярные ковалентные	Связи между атомами — ковалентные неполярные или слабополярные
Структура веществ — ионная или атомная; редко — молекулярная	Структура веществ — молекулярная
Число однородных атомов в молекуле редко превышает два-три.	Часто содержат большое число однородных атомов (С, Н).
Связи между одинаковыми атомами являются редким исключением.	Прочные ковалентные углерод-углеродные (С–С) связи — основа существования многочисленных ОВ.
Как правило, низкомолекулярные вещества.	Молекулярная масса варьирует в большом диапазоне, вплоть до очень высоких значений в десятки и сотни миллионов.
Большинство твердых веществ имеют высокие температуры плавления и кипения; характерна термическая устойчивость.	Сравнительно низкие температуры плавления и кипения; большинство веществ разрушаются при нагревании.
Подавляющее большинство не обладают горючестью.	Почти все легко сгорают на воздухе.
Для многих веществ характерна растворимость в воде.	Нерастворимы или плохо растворимы в воде. Хорошо растворяются в органических растворителях.
В водных растворах и расплавах ведут себя как электролиты.	В подавляющем большинстве не обладают электропроводностью.
Взаимодействуют с другими веществами быстро, во многих случаях мгновенно и необратимо, с количественным выходом продуктов реакции.	Химические реакции характеризуются невысокими скоростями, зачастую обратимы. Выход целевых продуктов, как правило, небольшой — вследствие обратимости и образования побочных продуктов.
Образование полимерных соединений нехарактерно.	Многие вещества способны к реакциям полимеризации и поликонденсации.
Составляют основную массу неживой природы (литосферы, гидросферы, атмосферы).	Составляют основную массу живой природы — биосферы.

2.2. Углеводороды

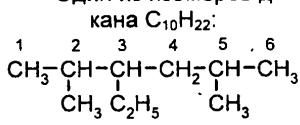
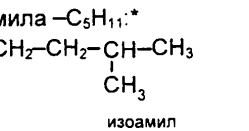
2.2.1. Классификация углеводородов



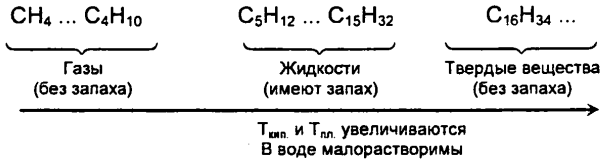
2.2.2. Предельные (насыщенные) углеводороды. Алканы (парафины)

Определение	Алканы — это УВ нециклического строения, в молекулах которых все атомы углерода находятся в состоянии **sp^3-гибридизации** и связаны друг с другом только σ-связями.
Общая формула	C_nH_{2n+2} ($n \geq 1$)

Гомологический ряд	Алканы		Алкилы (алкильные радикалы)	
	CH_4	метан	$-CH_3$	метил
	CH_3-CH_3	этан	$-CH_2-CH_3$	этил
	$CH_3-CH_2-CH_3$	пропан	$-CH_2-CH_2-CH_3$	пропил
	$CH_3-(CH_2)_2-CH_3$	бутан	$-CH_2-(CH_2)_2-CH_3$	бутил
	$CH_3-(CH_2)_3-CH_3$	пентан	$-CH_2-(CH_2)_3-CH_3$	пентил
	$CH_3-(CH_2)_4-CH_3$	гексан	$-CH_2-(CH_2)_4-CH_3$	гексил
	$CH_3-(CH_2)_5-CH_3$	гептан	$-CH_2-(CH_2)_5-CH_3$	гептил
	$CH_3-(CH_2)_6-CH_3$	октан	$-CH_2-(CH_2)_6-CH_3$	октил
	$CH_3-(CH_2)_7-CH_3$	нонан	$-CH_2-(CH_2)_7-CH_3$	нонил
	$CH_3-(CH_2)_8-CH_3$	декан	$-CH_2-(CH_2)_8-CH_3$	децил
	$CH_3-(CH_2)_9-CH_3$	ундекан	$-CH_2-(CH_2)_9-CH_3$	ундецил
	$CH_3-(CH_2)_{10}-CH_3$	додекан	$-CH_2-(CH_2)_{10}-CH_3$	додецил
Пространственное строение	Метан CH_4 — тетраэдр Алканы с $n \geq 4$ — зигзагообразное строение			
Длина связи С–С	0,154 нм (1 нанометр = 10^{-9} м)			
Изомерия и номенклатура	Алканы		Алкилы	
	Изомерия цепи (начиная с n = 4)		*Изомерия цепи* (начиная с n = 3)	
	C_4H_{10}: $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ — н. бутан; $CH_3-CH(CH_3)-CH_3$ — метилпропан (изобутан)		$-CH_2-CH_2-CH_3$ пропил; $-CH(CH_3)-CH_3$ изопропил — $-C_3H_7$	
	C_5H_{12}: $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ — н.пентан; $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$ — метилбутан (изобутан); $CH_3-C(CH_3)_2-CH_3$ — диметилпропан		$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ бутил; $-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$ изобутил; $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$ *втор*-бутил; $-C(CH_3)_2-CH_3$ *трет*-бутил — $-C_4H_9$	

	Один из изомеров декана $C_{10}H_{22}$:  2,5-диметил-3-этилгексан	Один из изомеров амила $-C_5H_{11}$:*  изоамил

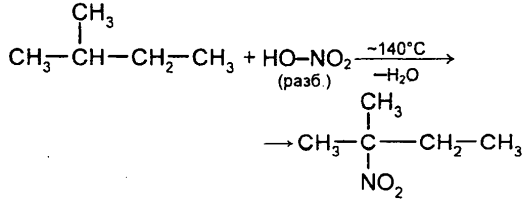
Физические свойства



Химические свойства

Химически алканы малоактивны. Наиболее характерны для них **реакции замещения:**

$$\underset{\text{алкан}}{RH} + \underset{\text{реагент}}{XY} \longrightarrow \underset{\text{производное алкана}}{RX} + HY$$

Тип, название реакции	Примеры реакций
I. Реакции замещения 1. Галогенирование (образуются галогеналканы). *Фотохимические свободнорадикальные цепные реакции*	$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{h\nu} CH_3Cl$ хлорметан $CH_4 + 2Cl_2 \xrightarrow[-2HCl]{h\nu} CH_2Cl_2$ дихлорметан $CH_4 + 3Cl_2 \xrightarrow[-3HCl]{h\nu} CHCl_3$ трихлорметан (хлороформ) $CH_4 + 4Cl_2 \xrightarrow[-4HCl]{h\nu} CCl_4$ тетрахлорметан (четыреххлористый углерод)
2. Нитрование (образуются нитроалканы) *Реакция Коновалова*	 2-метил-2-нитробутан (Наиболее легко замещается атом водорода у третичного атома углерода.)

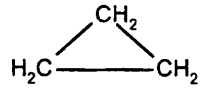
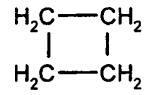
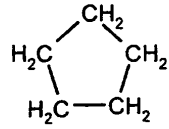
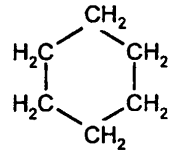
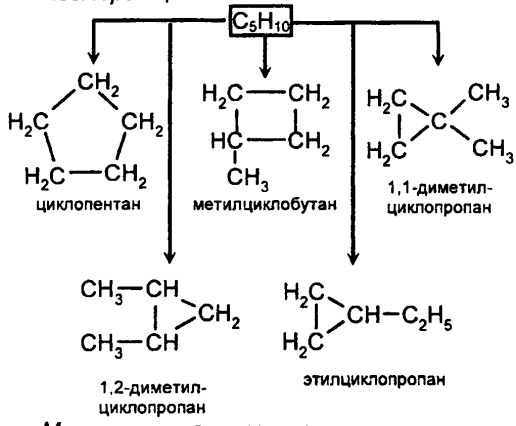
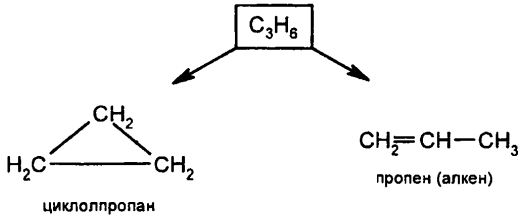
* Амил — часто используемое название радикала пентила

3. Сульфирование (образуются алкансульфокислоты)	$CH_3–CH_2–CH_2–CH_3 + HO–SO_3H \xrightarrow[-H_2O]{T}$ (конц.) $\longrightarrow CH_3–CH_2–CH(CH_3)–SO_3H$ 2-сульфобутан (бутан-2-сульфокислота)
II. Реакции окисления 1. Полное окисление (горение)	$\overset{-4}{C}H_4 + 2O_2 \xrightarrow{T} \overset{+4}{C}O_2 + 2H_2O$ $2C_4H_{10} + 13O_2 \xrightarrow{T} 8CO_2 + 10H_2O$
2. Неполное каталитическое окисление (образуются различные О-содержащие органические соединения)	$C_2H_6 + O_2 \xrightarrow{T,\ кат.} CH_3CHO + H_2O$ ацетальдегид $2CH_3–CH_2–CH_2–CH_3 + 5O_2 \xrightarrow{T,\ кат.}$ $\longrightarrow 4CH_3COOH + 2H_2O$ уксусная кислота
3. Окисление под действием $KMnO_4$	Не происходит
III. Реакции дегидрирования (из гомологов метана образуются алкены)	Метан: $2CH_4 \xrightarrow{\sim 1000°C} 3H_2 + HC{\equiv}CH$ ацетилен $2CH_4 \xrightarrow{\sim 1200°C} C + 2H_2$ Гомологи метана: $CH_3–CH_2–CH_3 \xrightarrow{Cr_2O_3,\ \sim 600°C} H_2 + CH_3–CH{=}CH_2$ пропен
IV. Крекинг (образуется смесь алканов и алкенов)	$CH_3–CH_2–CH_3 \xrightarrow{\sim 800°C} CH_4 + CH_2{=}CH_2$ пропан, метан, этилен $C_6H_{14} \xrightarrow{T} C_2H_6 + CH_3–CH_2–CH{=}CH_2$ н. гексан, этан, бутен-1
V. Реакции дегидроциклизации	$CH_3–(CH_2)_4–CH_3 \xrightarrow{Pt,\ 300°C}$ $+ 4H_2$ н. гексан, бензол
VI. Изомеризация	$CH_3–(CH_2)_3–CH_3 \xrightarrow{T,\ кат.} CH_3–CH(CH_3)–CH_2–CH_3$ н. пентан, изопентан

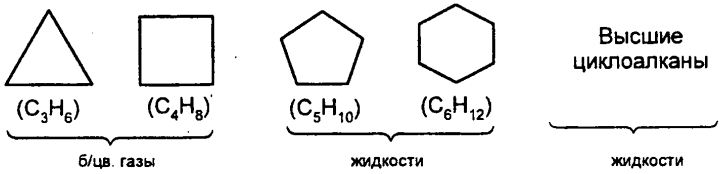
Способы получения

Название способа	Уравнения реакций
1. Из природного газа	**Метан** В природном газе CH_4 составляет от 80 до 98 объемных процентов.
2. Гидролиз карбида алюминия	$Al_4C_3 + 12H_2O \longrightarrow 3CH_4\uparrow + 4Al(OH)_3$
1. Гидрирование алкенов и алкинов	**Гомологи метана** $C_nH_{2n} + H_2 \xrightarrow{T,\ кат.} C_nH_{2n+2}$ алкен алкан $C_nH_{2n-2} + 2H_2 \xrightarrow{T,\ кат.} C_nH_{2n+2}$ алкин алкан
2. Конденсация галогеналканов — *реакция Вюрца*	$2C_nH_{2n+1}Hal + 2Na \xrightarrow[-2NaHal]{T} C_mH_{2m+2}\ (m = 2n)$ Например: $2CH_3Br + 2Na \xrightarrow{T} C_2H_6 + 2NaBr$ бромметан этан $CH_3Cl + C_2H_5Cl \xrightarrow[-NaCl]{+Na} \underbrace{C_2H_6 + C_3H_8 + C_4H_{10}}_{смесь\ алканов}$
1. Сплавление солей монокарбоновых кислот со щелочами	**Общие способы для CH_4 и его гомологов** $C_nH_{2n+1}COONa + NaOH \xrightarrow{T} C_nH_{2n+2} + Na_2CO_3$ (тв.) (тв.) Например: $CH_3COONa + NaOH \xrightarrow{T} CH_4\uparrow + Na_2CO_3$ ацетат натрия метан
2. Синтез с использованием водяного газа (смесь $CO + H_2$)	$nCO + (2n + 1)H_2 \xrightarrow{T,\ кат.} C_nH_{2n+2} + nH_2O$

2.2.3. Предельные углеводороды. Циклоалканы

Определение	Циклоалканы (циклопарафины) — насыщенные УВ, содержащие цикл из трех и более атомов углерода. Относятся к алициклическим УВ.
Общая формула	C_nH_{2n} ($n \geq 3$)
Простейшие представители (без боковых цепей)	 циклопропан  циклобутан  циклопентан  циклогексан
Изомерия и номенклатура	*Изомерия цепи*  *Межклассовая изомерия* Циклоалканы изомерны алкенам 

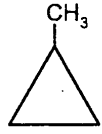
Физические свойства



Плохо растворимы в воде.

Химические свойства

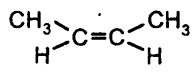
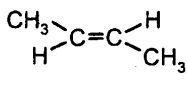
Малые циклы (C_3, C_4) неустойчивы и легко разрушаются. Обычные циклы (C_5—C_7) очень устойчивы и не склонны к разрыву в химических реакциях. Для малых циклов характерны **реакции присоединения** (сходство с алкенами); для обычных циклов — **реакции замещения** (сходство с алканами).

Тип, название реакции	Примеры реакций
I. Реакции присоединения 1. Гидрирование (образуются алканы)	$+ H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3–CH_2–CH_3$ циклопропан — пропан
2. Галогенирование (образуются дигалогеналканы)	$+ Br_2 \longrightarrow Br–CH_2–CH_2–CH_2–Br$ циклопропан — 1,3-дибромпропан
3. Гидрогалогенирование (образуются галогеналканы)	 $+ HBr \longrightarrow CH_3–\underset{\underset{Br}{\vert}}{CH}–CH_2–\underset{\underset{H}{\vert}}{CH_2}$ метилциклопропан — 2-бромбутан
II. Реакции замещения Галогенирование (образуются галогенциклоалканы)	$+ Cl_2 \xrightarrow{h\nu}$ $+ HCl$ циклогексан — хлорциклогексан
III. Реакции дегидрирования (образуются ароматические УВ)	$\xrightarrow{Pd,\ 300°C}$ $+ 3H_2$ циклогексан — бензол

Способы получения

Название способа	Уравнения реакций
1. Циклизация дигалогеналканов	H_2C-CH_2-Cl / H_2C-CH_2-Cl (1,4-дихлорбутан) + 2Na → H_2C-CH_2 / H_2C-CH_2 (циклобутан) + 2NaCl
2. Гидрирование циклоалкенов или ароматических УВ	+ H_2 → (циклопентен → циклопентан); + $3H_2$ $\xrightarrow{T,\ кат.}$ (бензол → циклогексан)

2.2.4. Непредельные (ненасыщенные) углеводороды. Алкены (этиленовые углеводороды)

Определение	Алкены (олефины) — это УВ нециклического строения, в молекулах которых два атома углерода находятся в состоянии **sp^2-гибридизации** и связаны друг с другом двойной связью (длина связи $>C=C<$ 0,133 нм).
Общая формула	C_nH_{2n} ($n \geq 2$)
Гомологический ряд, изомерия, номенклатура	1. $CH_2=CH_2$ этен (этилен); радикал $CH_2=CH-$ винил 2. $CH_2=CH-CH_3$ пропен (пропилен); радикал $CH_2=CH-CH_2-$ аллил 3. $CH_2=CH-CH_2-CH_3$ бутен-1 (бутилен)  *цис*-бутен-2  *транс*-бутен-2 $CH_2=C(CH_3)-CH_3$ 2-метилпропен-1 (изобутилен) } C_4H_8 Типы изомерии: а) изомерия цепи; б) изомерия положения двойной связи; в) *цис, транс*-изомерия; г) межклассовая изомерия (см. «Циклоалканы»).

Физические свойства

$\underbrace{C_2H_4,\ C_3H_6,\ C_4H_8}_{\text{газы}}$ $\underbrace{C_5H_{10} \ldots C_{16}H_{32}}_{\text{жидкости}}$ $\underbrace{C_{17}H_{34} \ldots}_{\text{твердые вещества}}$

Плохо растворимы в воде.

Химические свойства

Химические свойства алкенов определяются наличием в их молекулах двойной связи. Входящая в ее состав π-связь легко разрушается, и по месту разрыва могут присоединяться различные реагенты. Таким образом, для алкенов наиболее характерны **реакции присоединения**:

$$>C=C< + XY \longrightarrow -\underset{X}{\underset{|}{C}}-\underset{Y}{\underset{|}{C}}-$$

Тип, название реакции	Примеры реакций
I. **Реакции присоединения** 1. Гидрирование (образуются алканы)	$\underset{\text{пропен}}{CH_2{=}CH{-}CH_3} + H_2 \xrightarrow{T,\ Ni} \underset{\text{пропан}}{CH_3{-}CH_2{-}CH_3}$
2. Галогенирование (образуются дигалогеналканы)	$\underset{\text{этен}}{CH_2{=}CH_2} + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{1,2-дихлорэтан}}{Cl{-}CH_2{-}CH_2{-}Cl}$ $\underset{\text{бутен-2}}{CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3} + \underset{(H_2O)}{Br_2} \longrightarrow \underset{\text{2,3-дибромбутан}}{CH_3{-}\underset{Br}{\underset{\mid}{CH}}{-}\underset{Br}{\underset{\mid}{CH}}{-}CH_3}$ Реакция с бромной водой (р-р Br_2 в H_2O) является *качественной реакцией на алкены и другие непредельные УВ* (бромная вода обесцвечивается).
3. Гидрогалогенирование (образуются галогеналканы)	$\underset{\text{этен}}{CH_2{=}CH_2} + HCl \longrightarrow \underset{\text{хлорэтан}}{CH_3{-}CH_2{-}Cl}$ $\underset{\text{пропен}}{CH_2{=}CH{-}CH_3} + HBr \longrightarrow \underset{\text{2-бромпропан}}{CH_3{-}\overset{Br}{\overset{\mid}{CH}}{-}CH_3}$

	Последняя реакция протекает в соответствии с **правилом Марковникова:** *при присоединении молекул типа НХ к несимметричным алкенам атом водорода присоединяется к более гидрогенизированному атому углерода двойной связи.*
4. Гидратация (образуются предельные одноатомные спирты, т. е. алканолы).	$CH_2{=}CH_2 + HOH \xrightarrow{T,\ H^+} CH_3{-}CH_2{-}OH$ этен — этанол $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 + HOH \xrightarrow{T,\ H^+}$ бутен-1 $\longrightarrow CH_3{-}\underset{\underset{OH}{\mid}}{CH}{-}CH_2{-}CH_3$ бутанол-2
II. Реакции окисления 1. Горение	$C_2H_4 + 3O_2 \xrightarrow{t^\circ} 2CO_2 + 2H_2O$
2. Неполное каталитическое окисление	$2CH_2{=}CH_2 + O_2 \xrightarrow{Ag,\ 200^\circ C} 2\ CH_2{-}CH_2$ (O) элоксиэтан (этиленоксид)
3. Окисление перманганатом калия в нейтральной или щелочной среде (образуются двухатомные спирты-гликоли) — *реакция Вагнера*	$3CH_2{=}CH_2 + 2KMnO_4 + 4H_2O \longrightarrow$ этилен $\longrightarrow 3\ \underset{\underset{OH}{\mid}}{CH_2}{-}\underset{\underset{OH}{\mid}}{CH_2} + 2KOH + 2MnO_2\downarrow$ этиленгликоль или упрощенно: $CH_2{=}CH_2 + [O] + H_2O \longrightarrow \underset{\underset{OH}{\mid}}{CH_2}{-}\underset{\underset{OH}{\mid}}{CH_2}$ Используется как *качественная реакция на алкены и другие непредельные УВ* (р-р $KMnO_4$ обесцвечивается).
4. Окисление перманганатом калия в кислой среде (образуются карбоновые кислоты) — *окислительное расщепление двойной связи*	$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 + 4[O] \xrightarrow{H^+} 2\ CH_3{-}C{=}O{-}OH$ бутен-2 (из $KMnO_4$) уксусная кислота $CH_2{=}CH{-}CH_3 + 4[O] \xrightarrow{H^+} H{-}C{=}O{-}OH + CH_3{-}C{=}O{-}OH$ пропен (из $KMnO_4$) муравьиная кислота уксусная кислота

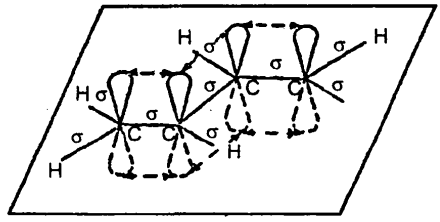
III. Реакции полимеризации	$n\,CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{T,\ P,\ кат.} (-CH_2-CH_2-)_n$ этилен (мономер) → полиэтилен (полимер) $n\,CH_2{=}CH-CH_3 \xrightarrow{T,\ P,\ кат.} \left[-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-\right]_n$ пропилен → полипропилен

Способы получения

Название способа	Уравнения реакций
1. Дегидрирование алканов	$C_nH_{2n+2} \xrightarrow{T,\ кат.} C_nH_{2n} + H_2$
2. Гидрирование алкинов	$C_nH_{2n-2} + H_2 \xrightarrow{Ni} C_nH_{2n}$
3. Крекинг алканов	См. «Алканы»
4. Дегидратация спиртов (алканолов)	$CH_3-CH_2-OH \xrightarrow{H_2SO_4\,(к.),\ \sim170°C} CH_2{=}CH_2 + H_2O$ этанол → этен $CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{\vert}{CH}}-CH_2-CH_3 \xrightarrow{H_2SO_4\,(к.),\ \sim170°C}$ бутанол-2 $\longrightarrow CH_3-CH{=}CH-CH_3 + H_2O$ бутен-2 Последняя реакция протекает в соответствии с **правилом Зайцева**: *при отщеплении молекул типа HX атом водорода отрывается от менее гидрогенизированного соседнего атома углерода.*
5. Дегидрогалогенирование галогеналканов под действием спиртового р-ра щелочи	$CH_3-CH_2-Cl + KOH \xrightarrow{t^\circ} CH_2{=}CH_2 + KCl + H_2O$ хлорэтан (спирт. р-р) → этен $CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle Br}{\underset{\vert}{CH}}-CH_3 + NaOH \xrightarrow{t^\circ}$ 2-бромбутан (спирт. р-р) $\longrightarrow CH_3-CH{=}CH-CH_3 + NaBr + H_2O$ бутен-2

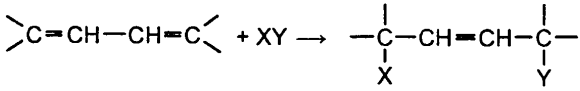
6. Дегалогенирование дигалогенпроизводных алканов под действием магния или цинка	$CH_3-CH_2-\underset{Br}{CH}-\underset{Br}{CH_2} + Mg \xrightarrow{t^\circ}$ 1,2-дибромбутан $\longrightarrow CH_3-CH_2-CH=CH_2 + MgBr_2$ бутен-1 (2 атома галогена должны находиться у соседних атомов углерода.)

2.2.5. Непредельные углеводороды. Алкадиены. Каучуки

Определение	Диеновые УВ (алкадиены) — это УВ, в молекулах которых между атомами углерода имеются две двойные связи.
Общая формула	C_nH_{2n-2} ($n \geq 3$)
Классификация: 1. Диены с кумулированными связями	Две двойные связи находятся у одного атома углерода. Например: $CH_2=C=CH_2$ пропадиен (аллен) $CH_2=C=CH-CH_2-CH_3$ пентадиен-1,2
2. Диены с сопряженными связями	Две двойные связи разделены одной одинарной связью. Например: $CH_2=CH-CH=CH_2$ бутадиен-1,3 (дивинил) $CH_2=\underset{\underset{CH_3}{\vert}}{C}-CH=CH_2$ 2-метилбутадиен-1,3 (изопрен)
3. Диены с изолированными связями	Двойные связи разделены более, чем одной одинарной связью. Например: $CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$ пентадиен-1,4 $CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$ гексадиен-1,5
Строение бутадиена-1,3. Сопряжение	 Особенностью диенов с сопряженными связями является наличие π, π-сопряжения, т. е. образование четырьмя негибридизованными p-облаками неспаренных электронов атомов углерода единого π-электронного облака.

Химические свойства

Наибольшее значение имеют диены с сопряженными связями, так как они являются сырьем для получения каучуков. В химическом поведении этих диенов есть особенности, обусловленные наличием в их молекулах сопряжения. Для них характерны **реакции присоединения** по концам системы сопряженных связей и образование двойной связи между срединными атомами углерода (т. н. **1,4-присоединение**):



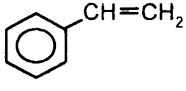
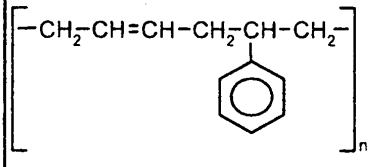
Тип, название реакции	Примеры реакций
I. **Реакции присоединения** 1. Гидрирование	$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + H_2 \longrightarrow CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3$ бутадиен-1,3 бутен-2 Далее возможна 2-я стадия: $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 + H_2 \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$ н. бутан
2. Галогенирование	$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + Br_2 \xrightarrow{(H_2O)} CH_2Br{-}CH{=}CH{-}CH_2Br$ 1,4-дибромбутен-2
3. Гидрогалогенирование	$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + HBr \longrightarrow CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}Br$ 1-бромбутен-2
II. **Реакции полимеризации** (образуются синтетические каучуки)	$nCH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{кат., T}$ бутадиеновый каучук (*транс*-форма) $nCH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{кат., T}$ бутадиеновый каучук (*цис*-форма)

Способы получения

Название способа	Уравнение реакций
1. Дегидрирование и дегидратация этанола — *реакция Лебедева*	**Бутадиен-1,3** $\underset{\text{этанол}}{2CH_3{-}CH_2{-}OH} \xrightarrow[T]{Al_2O_3+ZnO} \underset{\text{бутадиен-1,3}}{CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2} + H_2 + 2H_2O$
2. Дегидрирование н. бутана	$\underset{\text{н. бутан}}{CH_3CH_2CH_2CH_3} \xrightarrow[-H_2]{Cr_2O_3/Al_2O_3,600°C}$ $\longrightarrow \underset{\text{бутен-1}}{CH_3CH_2CH{=}CH_2} \xrightarrow[-H_2]{} \underset{\text{бутадиен-1,3}}{CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2}$
Дегидрирование 2-метилбутана	**Изопрен** $\underset{\text{2-метилбутан (изопентан)}}{CH_3{-}CH_2{-}CH(CH_3){-}CH_3} \xrightarrow{T,\ кат.} \underset{\text{2-метилбутадиен-1,3 (изопрен)}}{CH_2{=}CH{-}C(CH_3){=}CH_2} + 2H_2$
Димеризация ацетилена и гидрохлорирование образующегося винилацетилена	**Хлоропрен (2-хлорбутадиен-1,3)** **1-я стадия:** $\underset{\text{ацетилен}}{HC{\equiv}CH} + HC{\equiv}CH \xrightarrow[T]{CuCl+NH_4Cl} \underset{\text{винилацетилен}}{CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH}$ **2-я стадия:** $CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH + HCl \xrightarrow[T]{CuCl+FeCl_2} \underset{\text{хлоропрен}}{CH_2{=}CH{-}C(Cl){=}CH_2}$

Каучуки

Диеновые УВ полимеризуются и сополимеризуются с различными виниловыми мономерами с образованием каучуков, из которых в процессе вулканизации получают различные сорта резин.

Мономеры для получения каучука	Формула каучука	Название каучука
$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$ бутадиен-1,3	$(-CH_2-CH{=}CH-CH_2-)_n$	бутадиеновый
$CH_2{=}C(CH_3){-}CH{=}CH_2$ 2-метилбутадиен-1,3 (изопрен)	$\left[-CH_2-C(CH_3){=}CH-CH_2-\right]_n$	изопреновый (аналогичное строение имеет натуральный каучук)
$CH_2{=}C(Cl){-}CH{=}CH_2$ 2-хлорбутадиен-1,3 (хлоропрен)	$\left[-CH_2-C(Cl){=}CH-CH_2-\right]_n$	хлоропреновый
$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$ бутадиен-1,3 +  стирол		бутадиенстирольный

2.2.6. Непредельные углеводороды. Алкины (ацетиленовые углеводороды)

Определение	Алкины — это УВ, в молекулах которых два атома углерода находятся в состоянии **sp-гибридизации** и связаны друг с другом тройной связью (длина связи –C≡C– 0,120 нм).
Общая формула	C_nH_{2n-2} ($n \geq 2$)
Гомологический ряд, изомерия, номенклатура	1. $HC{\equiv}CH$ — этин (ацетилен); радикал $HC{\equiv}C-$ — этинил 2. $HC{\equiv}C-CH_3$ — пропин (метилацетилен) 3. $HC{\equiv}C-CH_2-CH_3$ — бутин-1(этилацетилен) $CH_3-C{\equiv}C-CH_3$ — бутин-2 (диметилацетилен) 4. $HC{\equiv}C-CH_2-CH_2-CH_3$ — пентин-1 $CH_3-C{\equiv}C-CH_2-CH_3$ — пентин-2 $HC{\equiv}C-CH(CH_3)-CH_3$ — 3-метилбутин-1 **Типы изомерии:** а) изомерия цепи; б) изомерия положения тройной связи; в) межклассовая изомерия между алкинами и алкадиенами: C_3H_4 → $CH_3-C{\equiv}CH$ (пропин); $CH_2{=}C{=}CH_2$ (пропадиен)

Физические свойства

$\underbrace{C_2H_2, C_3H_4, C_4H_6}_{\text{газы}}$ $\underbrace{C_5H_8 \ldots C_{15}H_{28}}_{\text{жидкости}}$ $\underbrace{C_{16}H_{30} \ldots}_{\text{твердые вещества}}$

Плохо растворимы в воде.

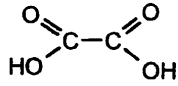
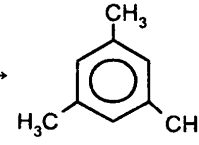
Химические свойства

Для алкинов, как и для алкенов, характерны **реакции присоединения**. Так как тройная связь содержит две π-связи, реакции присоединения к алкинам могут происходить в две стадии:

$$(-C{\equiv}C-) + X_2 \longrightarrow \begin{matrix} & & X \\ & C{=}C & \\ X & & \end{matrix} + X_2 \longrightarrow \begin{matrix} X & X \\ | & | \\ -C & -C- \\ | & | \\ X & X \end{matrix}$$

Присоединение реагентов типа HX к несимметричным алкинам происходит по правилу Марковникова.

Тип: название реакции	Примеры реакций
I. Реакции присоединения 1. Гидрирование (конечный продукт — алканы)	$HC{\equiv}CH + 2H_2 \xrightarrow{T,\ Ni} CH_3{-}CH_3$ этин — этан (Или постадийно: $HC{\equiv}CH \xrightarrow{+H_2} CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{+H_2} CH_3{-}CH_3$)
2. Галогенирование (конечный продукт — тетрагалогеналканы)	$HC{\equiv}C{-}CH_3 + 2Br_2 \xrightarrow{(H_2O)} HCBr_2{-}CBr_2{-}CH_3$ пропин 1,1,2,2-тетрабромпропан (Качественная реакция; бромная вода обесцвечивается.)
3. Гидрогалогенирование (конечный продукт — дигалогеналканы)	$HC{\equiv}CH + HCl \longrightarrow CH_2{=}CH{-}Cl$ ацетилен — хлорвинил (Полимеризацией хлорвинила получают широкоприменяемый полимер — полихлорвинил: $n\ CH_2{=}CH{-}Cl \xrightarrow{T,\ P,\ кат.} \left[-CH_2{-}CH(Cl){-} \right]_n$) $CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH_3 \xrightarrow[Cu^+,\ Hg^{2+}]{+HCl} CH_3{-}CH{=}C(Cl){-}CH_3 \xrightarrow{+HCl}$ бутин-2 — 2-хлорбутен-2 $\longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}CCl_2{-}CH_3$ 2,2-дихлорбутан $CH_3{-}C{\equiv}CH + 2HBr \longrightarrow CH_3{-}CBr_2{-}CH_3$ пропин — 2,2-дибромпропан
4. Гидратация (образуется ацетальдегид в случае C_2H_2 и кетоны — в случае гомологов ацетилена) — *реакции Кучерова*	$HC{\equiv}CH + HOH \xrightarrow{Hg^{2+}} \left[CH_2{=}CH(OH) \right] \longrightarrow CH_3{-}C(=O)H$ этин — виниловый спирт (неустойчивое соединение) — Ацетальдегид (этаналь) $HC{\equiv}C{-}CH_3 + HOH \xrightarrow{Hg^{2+}} CH_3{-}C(=O){-}CH_3$ пропин — диметилкетон (пропанон, ацетон)

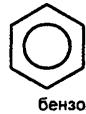
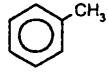
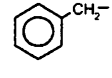
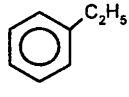
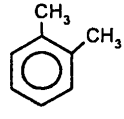
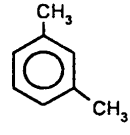
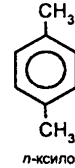
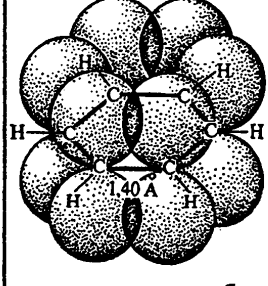
II. Реакции окисления 1. Горение	$2C_2H_2 + 5O_2 \xrightarrow{T} 4CO_2 + 2H_2O$ (горит коптящим пламенем)
2. Неполное окисление под действием $KMnO_4$ (образуются карбоновые кислоты)	$HC{\equiv}CH + 4[O] \longrightarrow$  Этин (из $KMnO_4$) этандиовая (щавелевая) кислота $HC{\equiv}C{-}CH_3 + 3[O] + H_2O \longrightarrow H{-}C(=O)OH + CH_3{-}C(=O)OH$ пропин метановая (муравьиная) кислота этановая (уксусная) кислота $CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH_3 + 3[O] + H_2O \longrightarrow 2\,CH_3{-}C(=O)OH$ бутин-2 (Качественные реакции; р-р $KMnO_4$ обесцвечивается.)
III. Реакции ди-, три- и полимеризации	$HC{\equiv}CH + HC{\equiv}CH \xrightarrow{CuCl,\ H^+} CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH$ ацетилен винилацетилен (димер) Из винилацетилена присоединением HCl получают хлоропрен, при полимеризации которого образуется хлоропреновый каучук: $CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH + HCl \longrightarrow CH_2{=}CH{-}C(Cl){=}CH_2$ $n\,CH_2{=}CH{-}C(Cl){=}CH_2 \xrightarrow{T,\ P,\ кат.}$ $\longrightarrow \left(-CH_2{-}CH{=}C(Cl){-}CH_2-\right)_n$
Циклотримеризация	$3HC{\equiv}CH \xrightarrow{C(акт.),\ \sim 500°C}$ ацетилен бензол $3CH_3{-}C{\equiv}CH \xrightarrow{H_2SO_4(к.),\ T}$  1,3,5-триметилбензол Полимеризация для алкинов малохарактерна.

IV. Реакции замещения (образуются нерастворимые соли— ацетилениды). Возможны только для алкинов, содержащих этинильную группу –C≡CH (т. н. терминальные алкины)	$HC{\equiv}CH + 2CuCl \longrightarrow Cu{-}C{\equiv}C{-}Cu\downarrow + 2HCl$ этин — ацетиленид меди (I) двузамещенный $CH_3{-}C{\equiv}CH + CuCl \longrightarrow CH_3{-}C{\equiv}C{-}Cu\downarrow + HCl$ пропин — метилацетиленид меди (I) (Образование темно-красных осадков ацетиленидов меди — *качественная реакция на этинильную группу*, позволяющая отличить терминальные алкины от других непредельных УВ). $2HC{\equiv}CH + 2Na \xrightarrow{NH_3,\ (жидк.)} 2HC{\equiv}C{-}Na + H_2\uparrow$ ацетиленид натрия однозамещенный $HC{\equiv}CH + Ag_2O \xrightarrow{NH_3 \cdot H_2O} Ag{-}C{\equiv}C{-}Ag\downarrow + H_2O$ ацетиленид серебра двузамещенный

Способы получения

Название способа	Уравнения реакций
1. Карбидный способ	**Ацетилен** $CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow HC{\equiv}CH\uparrow + Ca(OH)_2$ карбид кальция
2. Термическое разложение природного газа (метана)	$2CH_4 \xrightarrow{\sim 1200\,^\circ C} HC{\equiv}CH + 3H_2$ метан
Дегидрогалогенирование дигалогеналканов при действии избытка спиртового раствора щелочи	**Общие для C_2H_2 и его гомологов** Из дигалогеналканов, содержащих атомы галогена у двух соседних атомов углерода, например: $CH_3{-}\underset{Cl}{CH}{-}\underset{Cl}{CH}{-}CH_3 + 2KOH \xrightarrow{T}$ 2,3-дихлорбутан $\longrightarrow CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH_3 + 2KCl + 2H_2O$ бутин-2 Из дигалогеналканов, содержащих два атома галогена у одного атома углерода, например: $CH_3{-}CH_2{-}CHBr_2 + 2NaOH \xrightarrow{T}$ 1,1-дибромпропан $\longrightarrow CH_3{-}C{\equiv}CH + 2NaBr + 2H_2O$ пропин

2.2.7. Ароматические углеводороды. Бензол и его гомологи

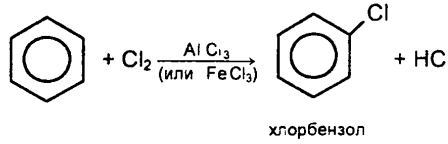
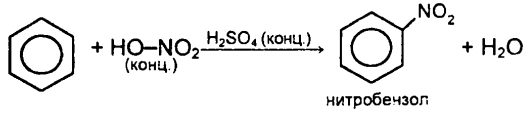
Определение	Ароматические УВ (арены) — это соединения, в молекулах которых содержится особая циклическая группировка из шести атомов углерода, т. н. **бензольное ядро.**
Общая формула	C_nH_{2n-6} ($n \geq 6$) ⟶ для гомологического ряда бензола
Гомологический ряд, изомерия, номенклатура	1. C_6H_6  ; радикал $-C_6H_5$ бензол — фенил 2. C_7H_8  ; радикал $C_6H_5CH_2-$  толуол (метилбензол, фенилметан) — бензил 3. C_8H_{10}:     этилбензол; *о*-ксилол (1,2-диметилбензол); *м*-ксилол (1,3-диметилбензол); *п*-ксилол (1,4-диметилбензол)
Электронное и пространственное строение молекулы бензола. Ароматичность	 Молекула бензола представляет собой правильный плоский шестиугольник. Все атомы углерода в бензоле находятся в состоянии **sp^2-гибридизации.** Каждый атом углерода имеет один p-электрон, который не участвует в гибридизации. Облака этих p-электронов находятся в плоскостях, перпендикулярных плоскости σ-связей. Каждое p-облако перекрывается с двумя соседними p-облаками, и в результате образуется **единая сопряженная π-система**.

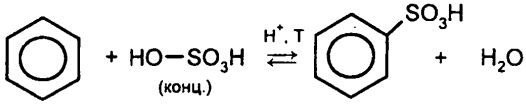
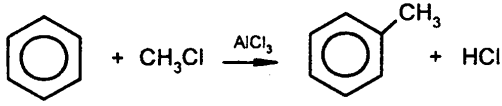
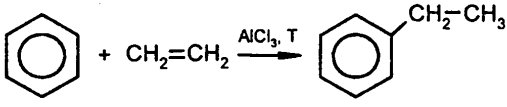
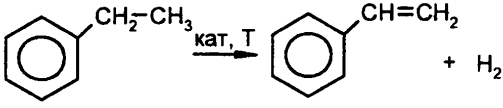
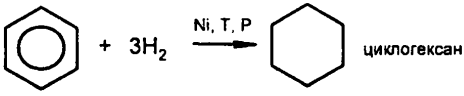
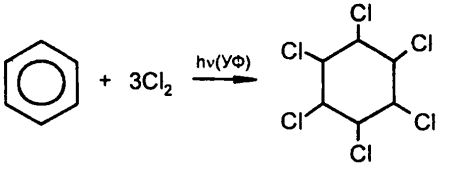
	Цикл из шести атомов углерода, связанных шестью σ-связями и единой шестиэлектронной π-системой, называется **бензольным ядром**. Длина связи между атомами углерода 0,140 нм. Бензольное ядро обладает определенной совокупностью свойств, которую принято называть **ароматичностью**.
Физические свойства	Первые члены гомологического ряда бензола — бесцветные жидкости со специфическим запахом. Плотность их меньше 1 (легче воды). В воде нерастворимы. Бензол и его гомологи сами являются хорошими растворителями для многих органических веществ. Арены горят коптящим пламенем ввиду высокого содержания углерода в их молекулах.

Химические свойства

Ароматичность определяет химические свойства бензола и его гомологов. Шестиэлектронная π-система является более устойчивой, чем обычные двухэлектронные π-связи. Поэтому **реакции присоединения** менее характерны для ароматических УВ, чем для непредельных УВ. Наиболее характерными для аренов являются **реакции замещения**. Таким образом, ароматические УВ по своим химическим свойствам занимают промежуточное положение между предельными и непредельными УВ.

Свойства бензола

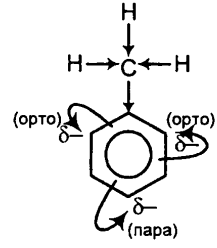
Тип, название реакции	Уравнения реакций
I. Реакции замещения 1. Галогенирование (с Cl_2, Br_2)	
2. Нитрование	

3. Сульфирование	 бензолсульфокислота (сульфобензол)
4. Алкилирование (образуются гомологи бензола) — *реакции Фриделя-Крафтса*	 толуол Алкилирование бензола происходит также при его взаимодействии с алкенами:  этилбензол Дегидрированием этилбензола получают стирол (винилбензол): 
II. Реакции присоединения 1. Гидрирование	 циклогексан
2. Хлорирование	 гексахлорциклогексан (гексахлоран)
III. Реакции окисления 1. Горение	$2C_6H_6 + 15O_2 \xrightarrow{T} 12CO_2 + 6H_2O$
2. Окисление под действием $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, HNO_3 и др.	Не происходит (сходство с алканами).

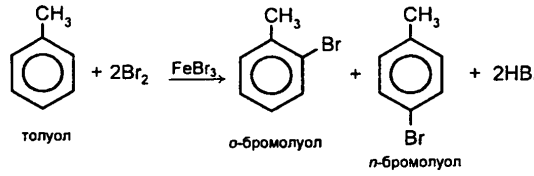
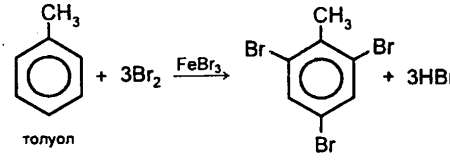
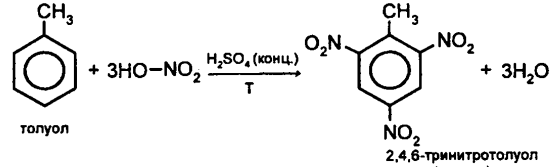
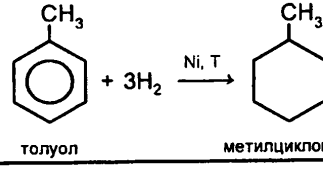
Свойства гомологов бензола

В гомологах бензола различают **ядро** и **боковую цепь** (алкильные радикалы). По химическим свойствам алкильные радикалы подобны алканам; влияние бензольного ядра на них проявляется в том, что в реакциях замещения всегда участвуют атомы водорода у атома углерода, непосредственно связанного с бензольным ядром, а также в более легкой окисляемости С–Н связей.

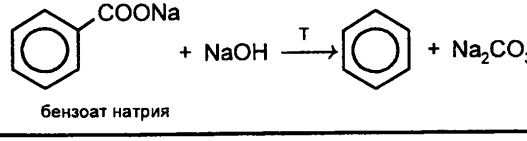
Влияние электронодонорного алкильного радикала (например, $-CH_3$) на бензольное ядро проявляется в повышении эффективных отрицательных зарядов на атомах углерода в орто- и пара-положениях; в результате облегчается замещение связанных с ними атомов водорода. Поэтому гомологи бензола могут образовывать тризамещенные продукты (а бензол обычно образует монозамещенные производные).

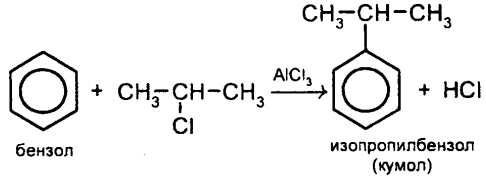
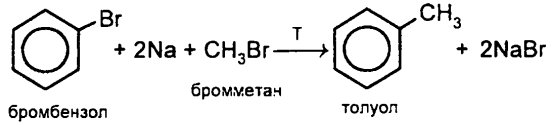
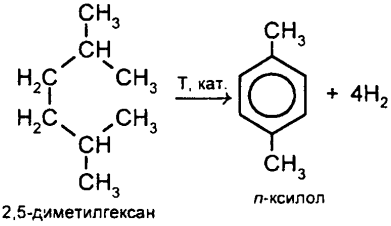
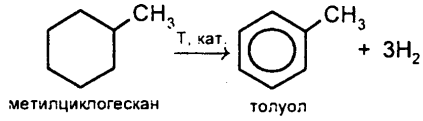


Тип, название реакции	Уравнения реакций
I. Реакции с участием боковой цепи 1. Галогенирование	$C_6H_5CH_3 \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2\ (h\nu)} C_6H_5CH_2Cl \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2\ (h\nu)} C_6H_5CHCl_2 \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2\ (h\nu)} C_6H_5CCl_3$ толуол; фенилхлорметан (бензилхлорид); фенилдихлорметан; фенилтрихлорметан $C_6H_5CH_2-CH_3 + Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2\ (h\nu)} C_6H_5CH(Cl)-CH_3 + HCl$ этилбензол; 1-фенил-1хлорэтан
2. Окисление под действием $KMnO_4$, HNO_3 и др.	$C_6H_5CH_3 + 3[O]$ (из ок-ля) $\longrightarrow C_6H_5COOH + H_2O$ толуол; бензойная кислота $C_6H_5CH_2-CH_3 + 6[O] \longrightarrow C_6H_5COOH + CO_2 + 2H_2O$ этилбензол; бензойная кислота $C_6H_4(CH_3)_2 + 6[O] \longrightarrow C_6H_4(COOH)_2$ *о*-ксилол; *о*-фталевая кислота

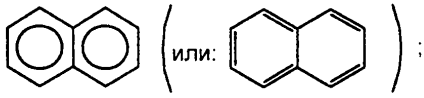
II. Реакции с участием бензольного ядра 1. Галогенирование	 При избытке галогена: 
2. Нитрование	
3. Гидрирование	

Способы получения

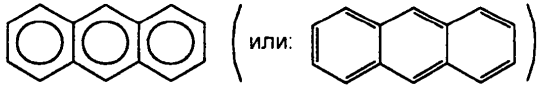
Название способа	Уравнения реакций
1. Сплавление солей бензойной кислоты с щелочами	**Бензол** 
2. Дегидрирование циклогексана	См. «Циклоалканы»
3. Дегидроциклизация гексана	См. «Алканы»

4. Тримеризация ацетилена	См. «Алкины»
1. Алкилирование бензола по Фриделю-Крафтсу	**Гомологи бензола** 
2. Конденсация арилгалогенидов с алкилгалогенидами — *реакция Вюрца-Фиттига*	
3. Ароматизация алканов	
4. Каталитическая дегидрогенизация гомологов циклогексана	

Кроме одноядерных ароматических УВ, к которым относятся бензол и его гомологи, существуют также многоядерные арены; например:



нафталин

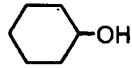


антрацен

2.3. Кислородсодержащие органические соединения

В настоящем разделе рассматриваются следующие классы кислородсодержащих соединений: **спирты, фенолы, альдегиды, карбоновые кислоты, сложные эфиры, жиры, углеводы.**

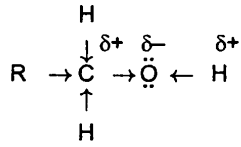
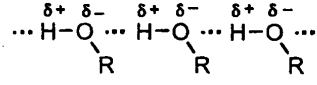
2.3.1. Спирты (алкоголи)

Определение	Спиртами называются производные углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода заменены на гидроксильные группы –OH. (Устойчивыми являются спирты, в молекулах которых группы –OH связаны с sp^3-гибридизованными атомами углерода, причем с каждым атомом углерода связано не более одной группы –OH).
Классификация спиртов	а) По атомности (т. е. числу гидроксильных групп в молекуле): — **одноатомные** R–OH; например: CH_3OH; $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}OH$; ; метанол; пропен-2-ол-1 (аллиловый спирт); фенилметанол (бензиловый спирт) — **двухатомные** (гликоли, диолы) $R(OH)_2$; например: $CH_2(OH){-}CH_2(OH)$; $CH_2(OH){-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2(OH)$ этандиол-1,2 (этиленгликоль); бутандиол-1,4 — **трехатомные** (триолы) $R(OH)_3$; например: $CH_2(OH){-}CH(OH){-}CH_2(OH)$ пропантриол-1,2,3 (глицерин) Двух-, трех- и т. д. спирты называются **многоатомными.**
	б) По строению углеводородного радикала: — **алифатические** предельные и непредельные; например: $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}OH$ (пропанол-1) — предельный; $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}OH$ (бутен-2-ол-1), $HC{\equiv}C{-}CH_2{-}OH$ (пропин-2-ол-1) — непредельные — **алициклические**, например:  циклогексанол

	— **ароматические;** например, бензиловый спирт (см. выше). в) Алифатические спирты делятся на первичные, вторичные и третичные: — **первичные** RCH_2OH: группа –OH связана с первичным атомом углерода; — **вторичные** RR´CHOH: группа –OH связана с вторичным атомом углерода; — **третичные** RR´R˝COH: группа–OH связана с третичным атомом углерода.

Предельные одноатомные спирты (алканолы)

Общая формула	$C_nH_{2n+1}OH$ ($n \geq 1$); или $C_nH_{2n+2}O$
Гомологический ряд, изомерия, номенклатура	1. $CH_3–OH$ метанол (метиловый спирт) 2. $C_2H_5–OH$ этанол (этиловый спирт) 3. $CH_3–CH_2–CH_2–OH$ пропанол-1 (пропиловый спирт) $CH_3–\underset{\underset{OH}{\vert}}{CH}–CH_3$ пропанол-2 (изопропиловый спирт) 4. $CH_3–CH_2–CH_2–CH_2–OH$ бутанол-1 (бутиловый спирт) $CH_3–\underset{\underset{CH_3}{\vert}}{CH}–CH_2–OH$ 2-метилпропанол-1 (изобутиловый спирт) $CH_3–\underset{\underset{OH}{\vert}}{CH}–CH_2–CH_3$ бутанол-2 (*втор*-бутиловый спирт) $CH_3–\overset{\overset{CH_3}{\vert}}{\underset{\underset{CH_3}{\vert}}{C}}–OH$ 2-метилпропанол-2 (*трет*-бутиловый спирт) Типы изомерии: а) изомерия цепи; б) изомерия положения функциональной группы –OH. Алканолы изомерны другому классу соединений — **простым эфирам** R–O–R'; например: $C_2H_5–OH \leftarrow \boxed{C_2H_6O} \rightarrow CH_3–O–CH_3$ этанол (спирт) — метоксиметан (простой эфир)

Электронное строение молекул алканолов	 Молекулы алканолов содержат полярные связи C–H, C–O, O–H. Наиболее полярной является связь O–H; поэтому электронная плотность на атоме водорода в группе OH оказывается пониженной, а на атоме кислорода — повышенной. Тем не менее, в водных растворах ионизация этой связи не происходит, следовательно, спирты являются **неэлектролитами.**
Физические свойства	Первые десять членов гомологического ряда алканолов являются жидкостями, высшие спирты — твердые вещества. Таким образом, спирты обладают аномально высокими температурами кипения по сравнению с алканами. Это объясняется ассоциацией молекул спиртов вследствие образования **межмолекулярных водородных связей**:  Все алканолы легче воды, бесцветны. Метанол, этанол и пропанол неограниченно растворяются в воде; с увеличением числа атомов углерода растворимость спиртов уменьшается.

Химические свойства алканолов

Тип, название реакции	Примеры реакций
I. **Реакции замещения** 1. Замещение атомов водорода в группе –OH атомами металлов (образуются алкоголяты)	$2C_2H_5O\text{-}H + 2Na \longrightarrow 2C_2H_5ONa + H_2\uparrow$ этанол — этилат натрия (этоксид натрия) Алкоголяты подвергаются практически необратимому гидролизу: $C_2H_5ONa + H_2O \longrightarrow C_2H_5OH + NaOH$ Необратимость этой реакции доказывает, что спирты не проявляют кислотных свойств (точнее, что кислотные свойства спиртов выражены слабее, чем у воды).

2. Реакции этерификации (образуются сложные эфиры органических и неорганических кислот)	$CH_3O\text{-}H + CH_3\text{-}C(=O)\text{-}OH \xrightleftharpoons{H_2SO_4,\ T} CH_3\text{-}C(=O)\text{-}O\text{-}CH_3 + H_2O$ метанол, уксусная кислота, метилэтаноат (метилацетат) $C_2H_5OH + HO\text{-}NO_2 \xrightleftharpoons{T} C_2H_5\text{-}O\text{-}NO_2 + H_2O$ этанол, азотная кислота, этилнитрат $CH_3O\text{-}H + (HO)_2SO_2 \xrightleftharpoons{T} CH_3\text{-}O\text{-}SO_2\text{-}OH + H_2O$ метанол, серная кислота, метилгидросульфат
3. Замещение гидроксильной группы на галоген (образуются галогеналканы)	$C_2H_5\text{-}OH + H\text{-}Br \xrightleftharpoons[OH^-]{H^+} C_2H_5Br + H_2O$ этанол, бромэтан Спирты можно превратить в галогеналканы также действием галогенидов фосфора и тионилхлорида: $CH_3CH_2CH_2\text{-}OH + PCl_5 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2Cl + POCl_3 + HCl$ пропанол-1, хлорид фосфора (V), 1-хлорпропан $3CH_3CH_2\text{-}OH + PBr_3 \longrightarrow 3CH_2CH_2Br + H_3PO_3$ этанол, бромид фосфора (III), бромэтан $CH_3CH(OH)CH_3 + SOCl_2 \longrightarrow CH_3CH(Cl)CH_3 + HCl + SO_2$ пропанол-2, тионилхлорид, 2-хлорпропан
4. Замещение гидроксильной группы на аминогруппу (образуются амины)	$C_2H_5\text{-}OH + H\text{-}NH_2 \xrightarrow{Al_2O_3,\ T} C_2H_5NH_2 + H_2O$ этанол, аммиак, этиламин $2CH_3\text{-}OH + (H)_3N \xrightarrow{Al_2O_3,\ T} (CH_3)_2NH + 2H_2O$ метанол, аммиак, диметиламин $3CH_3\text{-}OH + (H)_3N \xrightarrow{Al_2O_3,\ T} (CH_3)_3N + 3H_2O$ метанол, аммиак, триметиламин

II. Реакции отщепления (элиминирования)	Виды реакций отщепления: — межмолекулярная дегидратация — внутримолекулярная дегидратация — дегидрирование
1. Межмолекулярная дегидратация (образуются простые эфиры)	$C_2H_5-O[H + HO]-C_2H_5 \xrightarrow[\sim 140°C]{H_2SO_4\ (конц.)} C_2H_5-O-C_2H_5 + H_2O$ этанол; этоксиэтан (диэтиловый эфир) $CH_3OH + C_2H_5OH \xrightarrow[\sim 140°C]{H_2SO_4\ (конц.)}$ $\xrightarrow{-H_2O} CH_3-O-C_2H_5$ метоксиэтан; $\xrightarrow{-H_2O} CH_3-O-CH_3$ метоксиметан; $\xrightarrow{-H_2O} C_2H_5-O-C_2H_5$ этоксиэтан метанол; этанол
2. Внутримолекулярная дегидратация (образуются алкены)	CH_2-CH_2 (H, OH) $\xrightarrow[\sim 180°C]{H_2SO_4\ (конц.)} CH_2=CH_2 + H_2O$ этанол; этилен $CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_3 \xrightarrow[\sim 180°C]{H_2SO_4\ (конц.)} CH_3-CH=CH-CH_3 + H_2O$ бутанол-2; бутен-2 (Правило Зайцева!)
3. Дегидрирование (образуются альдегиды в случае первичных спиртов и кетоны — в случае вторичных спиртов)	$CH_3-CH(OH)-H \xrightarrow{Cu,\ T} CH_3-C(=O)-H + H_2$ этанол; этаналь $CH_3-CH(OH)-CH_3 \xrightarrow{Cu,\ T} CH_3-C(=O)-CH_3 + H_2$ пропанол-2; пропанон (диметилкетон, ацетон) Третичные спирты не дегидрируются.
III. Реакции окисления	
1. Горение	$C_2H_5OH + 3O_2 \xrightarrow{T} 2CO_2 + 3H_2O;\ \Delta H = -1374$ кДж (Реакция идет с выделением большого количества теплоты; на этом основано применение лабораторных спиртовок.)
2. Неполное окисление под действием различных	При неполном окислении спиртов образуются те же продукты, что и при их дегидрировании. Таким образом, **реакции дегидрирования по своей сути являются реакциями окисления.**

окислителей (образуются альдегиды в случае первичных спиртов и кетоны в случае вторичных спиртов)	$2CH_3OH + O_2 \xrightarrow{Cu,\ T} 2H-C(=O)H + 2H_2O$ метанол метаналь $C_2H_5OH + CuO \xrightarrow{T} CH_3-C(=O)H + Cu + H_2O$ этанол этаналь $CH_3-CH(OH)-CH_2-CH_3 + [O] \longrightarrow CH_3-C(=O)-CH_2-CH_3 + H_2O$ бутанол-2 из ок-ля бутанон-2 Образующиеся при окислении первичных спиртов альдегиды далее легко окисляются до карбоновых кислот, поэтому можно записывать суммарные уравнения, например: $5C_2H_5OH + 4KMnO_4 + 6H_2SO_4 \longrightarrow$ этанол $\longrightarrow 5CH_3COOH + 2K_2SO_4 + 4MnSO_4 + 11H_2O$ уксусная кислота

Способы получения алканолов

Название способа	Примеры реакций
1. Гидратация алкенов	См. «Алкены»
2. Щелочной гидролиз галогеналканов	$CH_3CH_2CH_2Br + KOH \longrightarrow CH_3CH_2CH_2OH + KBr$ 1-бромпропан (водн.) пропанол-1 (Обратите внимание на отличие этой реакции от взаимодействия галогеналканов со спиртовыми р-рами щелочей, в результате которого образуются алкены.)
3. Гидрирование альдегидов и кетонов	$CH_3CH_2C(=O)H + H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3CH_2CH_2OH$. пропаналь пропанол-1 $CH_3-C(=O)-CH_3 + H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3-CH(OH)-CH_3$ пропанон пропанол-2 Гидрирование альдегидов и кетонов является их **восстановлением.**

4. Гидролиз сложных эфиров (кислотный и щелочной)	$CH_3-C(=O)-O-C_2H_5$ (этилацетат) $+ H_2O \xrightleftharpoons{H^+,\ T} CH_3COOH + C_2H_5OH$ (этанол) $H-C(=O)-O-CH_3$ (метилформиат) $+ NaOH \longrightarrow HCOONa + CH_3OH$ (метанол)
	Специфические способы получения CH_3OH и C_2H_5OH
1. Синтез из водяного газа	$CO + 2H_2 \xrightarrow{T,\ P,\ кат.} CH_3OH$ (метанол)
2. Спиртовое брожение глюкозы	$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{ферменты} 2C_2H_5OH + 2CO_2\uparrow$ (глюкоза (водн.) → этанол)

Многоатомные спирты: химические свойства

Присутствие в молекулах многоатомных спиртов двух и более гидроксильных групп обусловливает некоторые отличия в их свойствах по сравнению с одноатомными спиртами:

— гликоли и другие многоатомные спирты реагируют со щелочами, образуя соли по одной из гидроксильных групп;

— многоатомные спирты взаимодействуют с гидроксидом меди (II) (см. ниже).

Тип, название реакции	Примеры реакций
1. Качественная реакция на многоатомные спирты	$2\,CH_2-OH / CH-OH / CH_2-OH + Cu(OH)_2 \longrightarrow$ (глицерин → глицерат меди (II)) $+ 2H_2O$ (Голубой осадок $Cu(OH)_2$ растворяется в многоатомных спиртах с образованием сине-фиолетового раствора глицерата меди(II).)
2. Реакции этерификации с органическими и неорганическими кислотами	$CH_2-O[H / CH-O[H / CH_2-O[H + 3CH_3-C(=O)-OH \xrightleftharpoons{H_2SO_4,\ T}$ (глицерин → триацетат глицерина (глицериптриацетат)) $+ 3H_2O$

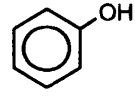
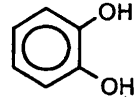
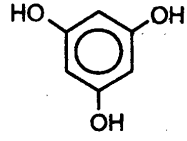
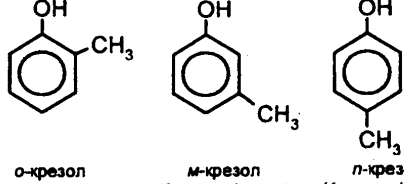
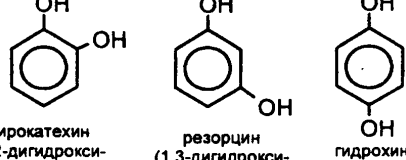
	$CH_2{-}OH$ / $CH{-}OH$ / $CH_2{-}OH$ + $3HONO_2$ $\xrightleftharpoons{H_2SO_4,\ T}$ $CH_2{-}O{-}NO_2$ / $CH{-}O{-}NO_2$ / $CH_2{-}O{-}NO_2$ + $3H_2O$ глицерин — тринитрат глицерина (глицерилтринитрат) Тринитрат глицерина (тривиальное название — нитроглицерин) — известное взрывчатое вещество и не менее известное лекарственное (сосудорасширяющее) средство.

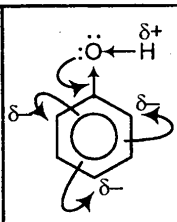
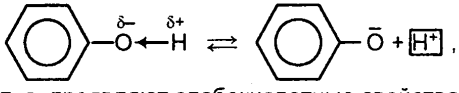
Многоатомные спирты: способы получения

Название способа	Уравнения реакций
	Гликоли
1. Окисление алкенов перманганатом калия в нейтральной среде (гидроксилирование)	$3CH_2{=}CH{-}CH_3 + 2KMnO_4 + 4H_2O \longrightarrow$ (пропен) $\longrightarrow 3\,CH_2(OH){-}CH(OH){-}CH_3 + 2KOH + 2MnO_2\downarrow$ (пропандиол-1,2) или упрощенно: $CH_2{=}CH{-}CH_3 + [O] + H_2O \longrightarrow CH_2(OH){-}CH(OH){-}CH_3$
2. Щелочной гидролиз дигалогеналканов	$CH_2(Cl){-}CH_2(Cl) + 2NaOH \longrightarrow CH_2(OH){-}CH_2(OH) + 2NaCl$ 1,2-дихлорэтан — этандиол-1,2 (этиленгликоль)
	Глицерин
1. Кислотный гидролиз животных жиров или растительных масел	$CH_2{-}O{-}CO{-}C_{17}H_{35}$ / $CH{-}O{-}CO{-}C_{17}H_{35}$ / $CH_2{-}O{-}CO{-}C_{17}H_{35}$ + $3H_2O$ $\xrightarrow{H^+,\ T}$ $CH_2{-}OH$ / $CH{-}OH$ / $CH_2{-}OH$ + $3C_{17}H_{35}COOH$ глицерилтристеарат (тристеарин) — глицерин — стеариновая кислота
2. Щелочной гидролиз природных жиров	$CH_2{-}O{-}CO{-}C_{17}H_{33}$ / $CH{-}O{-}CO{-}C_{17}H_{33}$ / $CH_2{-}O{-}CO{-}C_{17}H_{33}$ + $3NaOH$ $\xrightarrow{T}$ $CH_2{-}OH$ / $CH{-}OH$ / $CH_2{-}OH$ + $3C_{17}H_{33}COONa$ глицерилтриолеат (триолеин) — глицерин — олеат натрия

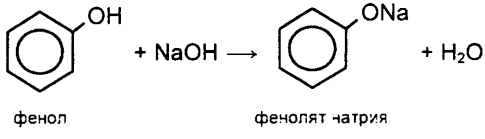
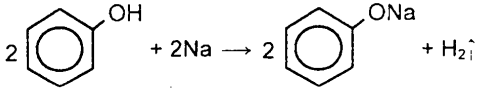
Физические свойства: этиленгликоль и глицерин при обычных условиях представляют собой бесцветные вязкие жидкости, легко смешивающиеся с водой; температура кипения этиленгликоля около 200°С, а глицерина — чуть ниже 300°С. Этиленгликоль ядовит, глицерин сладкий на вкус.

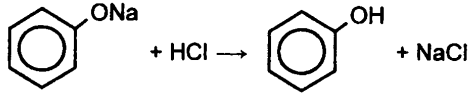
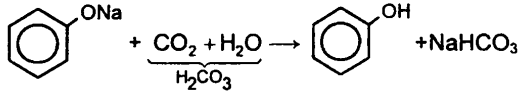
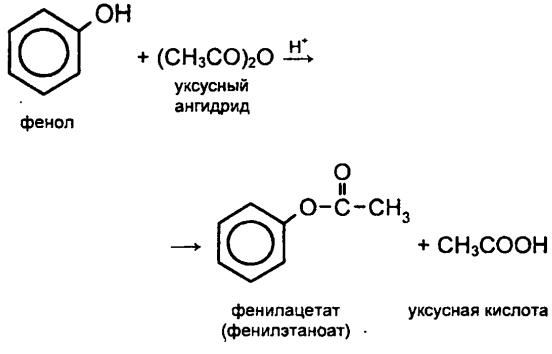
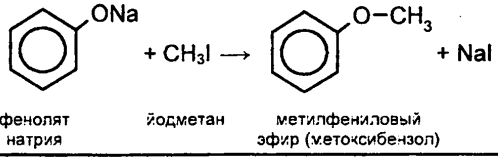
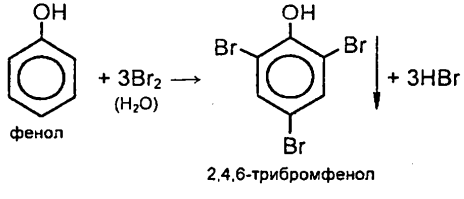
2.3.2. Фенолы

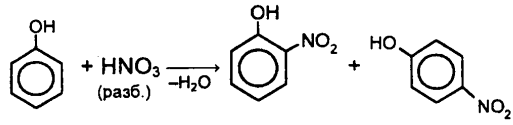
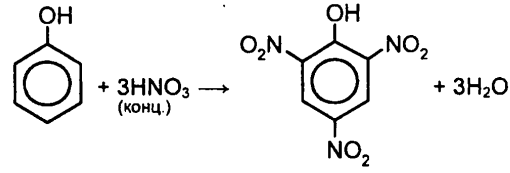
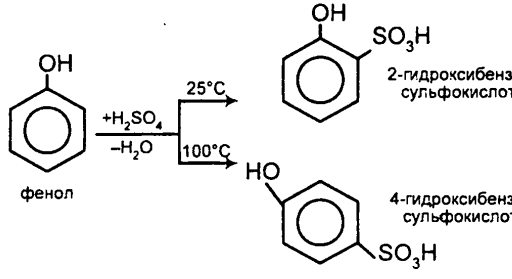
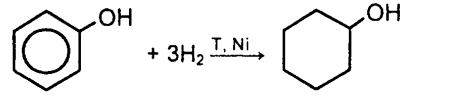
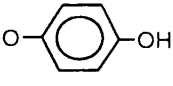
Определение	Фенолы — это производные ароматических УВ, в которых одна или несколько гидроксильных групп непосредственно связаны с бензольным ядром.
Классификация	По числу гидроксильных групп: — одноатомные; например:  ; — двухатомные; например:  ; — трехатомные; например:  Существуют фенолы и большей атомности.
Простейшие одноатомные фенолы	(C_6H_5OH) — фенол (гидроксибензол) (тривиальное название — карболовая кислота) $C_6H_4(CH_3)OH$ — крезолы (метилфенолы, гидрокситолуолы)  *о*-крезол (2-метилфенол) *м*-крезол (3-метилфенол) *п*-крезол (4-метилфенол)
Простейшие двухатомные фенолы	$C_6H_4(OH)_2$ — дигидроксибензолы  пирокатехин (1,2-дигидроксибензол) резорцин (1,3-дигидроксибензол) гидрохинон (1,4-дигидроксибензол)

Электронное строение молекулы фенола. Взаимное влияние атомов в молекуле	 Гидроксильная группа –OH (как и алкильные радикалы) является заместителем I рода, т. е. электронодонором. Это обусловлено тем, что одна из неподеленных электронных пар гидроксильного атома кислорода вступает в p, π-сопряжение с π-системой бензольного ядра. Результатом этого является: — повышение электронной плотности на атомах углерода в орто- и пара- положениях бензольного ядра, что облегчает замещение атомов водорода в этих положениях; — увеличение полярности связи O–H, приводящее к усилению кислотных свойств фенолов по сравнению со спиртами. В отличие от спиртов, фенолы частично диссоциируют в водных растворах на ионы:  т. е. проявляют слабокислотные свойства.
Физические свойства	Простейшие фенолы при обычных условиях представляют собой низкоплавкие бесцветные кристаллические вещества с характерным запахом. Фенолы малорастворимы в воде, но хорошо растворяются в органических растворителях. Являются токсичными веществами, вызывают ожоги кожи.

Химические свойства

Тип, название реакции	Уравнения реакций
I. Реакции с участием гидроксильной группы (кислотные свойства)	 фенол фенолят натрия (реакция нейтрализации, отличие от спиртов)  Фенол — очень слабая кислота, поэтому фенолаты разлагаются не только сильными кислотами, но даже такой слабой кислотой, как угольная:

	 
II. Реакции с участием гидроксильной группы (образование сложных и простых эфиров)	Как и спирти, фенолы могут образовывать простые и сложные эфиры. Сложные эфиры образуются при взаимодействии фенола с ангидридами или хлорангидридами карбоновых кислот (прямая этерификация карбоновыми кислотами протекает труднее):  Простые эфиры (алкилариловые) образуются при взаимодействии фенолятов с алкилгалогенидами: 
III. Реакции замещения с участием бензольного ядра	 (Образование белого осадка трибромфенола иногда рассматривается как качественная реакция на фенол.)

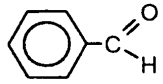
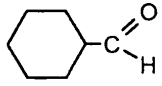
	 фенол о-нитрофенол п-нитрофенол  фенол 2,4,6-тринитрофенол (пикриновая кислота)  фенол 2-гидроксибензол-сульфокислота 4-гидроксибензол-сульфокислота
IV. Реакции присоединения (гидрирование)	 циклогексанол (алициклический спирт)
V. Качественная реакция с хлоридом железа (III)	Одноатомные фенолы + $FeCl_3$ (р-р) ⟶ Сине-фиолетовая окраска, исчезающая при подкислении Многоатомные фенолы + $FeCl_3$ (р-р) ⟶ Окраска различных оттенков
VI. Реакции окисления	При окислении фенола кислородом воздуха образуется гидрохинон 

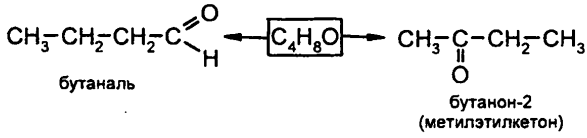
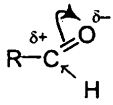
Способы получения

Название способа	Уравнения реакций
1. Сплавление солей ароматических сульфокислот со щелочами	натриевая соль *м*-бензолдисульфокислоты $\xrightarrow[T]{+NaOH\ (тв.)}$ натриевая соль резорцина $\xrightarrow[-NaCl]{+HCl}$ резорцин
2. Взаимодействие арилгалогенидов со щелочами	хлорбензол + NaOH (р-р) $\xrightarrow{T,\ P}$ фенол + NaCl
3. Кумольный способ (Наряду с фенолом образуется имеющий важное практическое значение кетон — ацетон)	бензол + пропилен $\xrightarrow[T]{AlCl_3}$ изопропилбензол (кумол) $\xrightarrow[T,\ кат.]{+O_2}$ гидропероксид кумола $\xrightarrow{H_2SO_4,\ T}$ фенол + ацетон Фенол и ацетон разделяют путем ректификации (фракционной перегонки).

2.3.3. Альдегиды

Определение	Альдегиды — это органические соединения, молекулы которых содержат альдегидную группу, связанную с углеводородным радикалом.
Общая формула	$R-C\begin{matrix}O\\H\end{matrix}$ (для простейшего альдегида R=H)
Классификация	По строению углеводородного радикала:

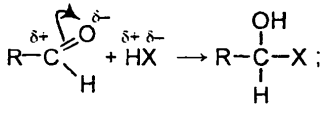
	— предельные; например: $CH_3-CH_2-CH_2-C(=O)H$ — непредельные; например: $CH_2=CH-C(=O)H$ пропеналь (акролеин) — ароматические; например:  бензальдегид (бензойный альдегид) — алициклические; например:  циклогексанкарбальдегид
Общая формула предельных альдегидов	$C_nH_{2n+1}C(=O)H$ ($n \geq 0$); или $C_nH_{2n}O$ ($n \geq 1$)
Гомологический ряд, изомерия, номенклатура	1. $H-C(=O)H$ метаналь (муравьиный альдегид, формальдегид) 2. $CH_3-C(=O)H$ этаналь (уксусный альдегид, ацетальдегид) 3. $CH_3-CH_2-C(=O)H$ пропаналь (пропионовый альдегид) 4. C_3H_7-CHO → $CH_3-CH_2-CH_2-CHO$ бутаналь (масляный альдегид); → $CH_3-CH(CH_3)-CHO$ 2-метилпропаналь (изомасляный альдегид) 5. C_4H_9-CHO → $CH_3-(CH_2)_3-CHO$ пентаналь (валериановый альдегид); → $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CHO$ 3-метилбутаналь (изовалериановый альдегид); → $CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CHO$ 2-метилбутаналь; → $CH_3-C(CH_3)_2-CHO$ 2,2-диметилпропаналь

	Альдегиды изомерны другому классу соединений — **кетонам** $R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R'$; например:  Альдегиды и кетоны содержат карбонильную группу $>C=O$, поэтому называются **карбонильными соединениями.**
Электронное строение молекул альдегидов	 Атом углерода альдегидной группы находится в состоянии sp^2-гибридизации, поэтому все σ-связи в этой группе располагаются в одной плоскости. Облака p-электронов, образующих π-связь, перпендикулярны этой плоскости и легко смещаются к более электроотрицательному атому кислорода. Поэтому двойная связь C=O (в отличие от двойной связи C=C в алкенах) сильно поляризована.
Физические свойства	$\underbrace{HCHO}_{\text{газ}}$ $\underbrace{CH_3CHO\ \ C_2H_5CHO\ldots C_{11}H_{23}CHO}_{\text{жидкости}}$ $\underbrace{C_{12}H_{25}CHO\ldots}_{\text{твердые вещества}}$ $\underbrace{\qquad\qquad}_{\text{хорошо растворимы в воде}}$

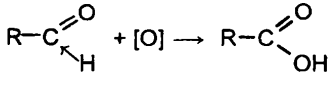
Химические свойства

Альдегиды — реакционноспособные соединения, вступающие в многочисленные реакции. Наиболее характерны для альдегидов:

а) **реакции присоединения** по карбонильной группе; причем реагенты типа HX присоединяются следующим образом:

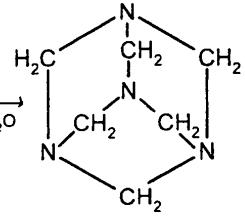


б) **реакции окисления** связи C–H альдегидной группы, в результате которых образуются карбоновые кислоты:



Тип, название реакции	Примеры реакций
I. Реакции присоединения 1. Гидрирование (образуются первичные спирты)	$H-C(=O)H + H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3-OH$ метаналь — метанол $CH_3-C(=O)H + H_2 \xrightarrow{Ni} C_2H_5OH$ этаналь — этанол
2. Присоединение спиртов (образуются полуацетали и ацетали)	$CH_3-\overset{\delta+}{C}(=\overset{\delta-}{O})H + C_2H_5O-H \rightleftarrows CH_3-C(OH)(H)-OC_2H_5$ ацетальдегид — этанол — 1-этоксиэтанол (полуацеталь) — полуацетальный гидроксил В избытке спирта в присутствии HCl полуацетали превращаются в ацетали: $CH_3-C(OH)(H)-OC_2H_5 + C_2H_5O-H \xrightleftharpoons{HCl} CH_3-C(OC_2H_5)(H)-OC_2H_5 + H_2O$ 1,1-диэтоксиэтан (ацеталь)
II. Реакции окисления 1. Реакция «серебряного зеркала»	$CH_3-C(=O)H + 2[Ag(NH_3)_2]^+OH^- \xrightarrow{T}$ ацетальдегид $\longrightarrow CH_3-C(=O)OH + 2Ag\downarrow + 4NH_3 + H_2O$ уксусная кислота Или упрощенно: $CH_3-C(=O)H + Ag_2O \longrightarrow CH_3-C(=O)OH + 2Ag\downarrow$ Эта реакция является *качественной реакцией на альдегидную группу* (на стенках реакционного сосуда образуется зеркальный налет металлического серебра).
2. Реакция с гидроксидом меди (II)	$CH_3-CH(CH_3)-C(=O)H + 2Cu(OH)_2 \xrightarrow{T}$ изомасляный альдегид $\longrightarrow CH_3-CH(CH_3)-C(=O)OH + Cu_2O\downarrow + 2H_2O$ изомасляная кислота

	Эта реакция также является *качественной реакцией на альдегидную группу* (выпадает красный осадок Cu_2O). Обратите внимание, что формальдегид окисляется различными О-содержащими окислителями сначала до муравьиной кислоты и далее — до $H_2CO_3(CO_2 + H_2O)$: $H-C(=O)-H \xrightarrow{+[O]} H-C(=O)-OH \xrightarrow{+[O]}$ $\longrightarrow H-O-C(=O)-O-H \longrightarrow CO_2\uparrow + 2H_2O$
III. Реакции ди-, три- и полимеризации	
1. Альдольная конденсация	$CH_3-C(=O)-H + H-CH_2-C(=O)-H \xrightarrow{OH^-}$ $\longrightarrow CH_3-CH(OH)-CH_2-C(=O)-H$ 3-гидроксибутаналь (альдоль = альдегид + алкоголь)
2. Тримеризация ацетальдегида	$3\,CH_3-C(=O)-H \xrightarrow{H^+}$ паральдегид
3. Полимеризация формальдегида	При длительном хранении *формалина* (40%-ный водный раствор формальдегида) в нем происходит полимеризация с образованием белого осадка *параформа:* $n\,H-C(=O)-H \longrightarrow (-CH_2-O-)_n$

IV. Реакция поликонденсации формальдегида с фенолом	$nH-C(=O)-H + n\,C_6H_5OH \xrightarrow[(OH^-)]{H^+} [C_6H_4(OH)-CH_2]_n + nH_2O$ фенолоформальдегидные смолы
V. Превращение формальдегида в углеводы	$6HCHO \xrightarrow{Ca(OH)_2} C_6H_{12}O_6$
VI. Взаимодействие формальдегида с аммиаком	$6HCHO + 4NH_3 \xrightarrow[-6H_2O]{H^+}$  гексаметилентетрамин (уротропин)

Способы получения

Название способа	Уравнения реакций
1. Окисление алкенов	$2R-CH=CH_2 + O_2 \xrightarrow{PdCl_2+CuCl_2} 2R-CH_2-C(=O)-H$
2. Каталитическое окисление первичных спиртов	$2R-CH_2-OH + O_2 \xrightarrow{кат., T} 2R-C(=O)-H + 2H_2O$
3. Окисление первичных спиртов различными окислителями ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ и др.)	$R-CH_2-OH + \underset{(из\ ок\text{-}ля)}{[O]} \longrightarrow R-C(=O)-H + H_2O$

4. Каталитическое дегидрирование первичных спиртов	$R{-}CH_2{-}OH \xrightarrow{T,\ кат.} R{-}C{<}^{O}_{H} + H_2$
5. Щелочной гидролиз дигалогеналканов, содержащих атомы галогена у первичного атома углерода	$R{-}CHCl_2 + 2KOH \xrightarrow[-2KCl]{}$ $\longrightarrow \underbrace{\left[R{-}\underset{OH}{CH}{-}OH\right]}_{\text{неустойчивое соединение}} \xrightarrow[-H_2O]{} R{-}C{<}^{O}_{H}$ При гидролизе дигалогеналканов, содержащих атомы галогена у вторичного атома углерода, образуются кетоны: $R{-}\overset{Br}{\underset{Br}{C}}{-}R' + 2NaOH \longrightarrow \left[R{-}\overset{OH}{\underset{OH}{C}}{-}R'\right] \xrightarrow[-H_2O]{}$ $\longrightarrow R{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}R'$

Специфические способы получения формальдегида и ацетальдегида

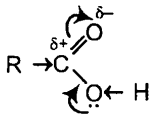
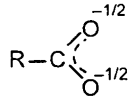
1. Каталитическое окисление метана	$CH_4 + O_2 \xrightarrow[500°C]{Mn^{2+}(или\ Cu^{2+})} H{-}C{<}^{O}_{H} + H_2O$
2. Гидратация ацетилена (реакция Кучерова)	$HC{\equiv}CH + H_2O \xrightarrow{Hg^{2+}} CH_3{-}C{<}^{O}_{H}$

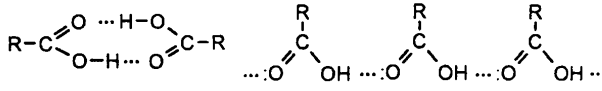
2.3.4. Карбоновые кислоты

Определение	Карбоновыми кислотами называются производные УВ, которые содержат в молекуле одну или несколько карбоксильных групп –COOH
Общая формула	$R\left(-C\begin{matrix}=O\\ OH\end{matrix}\right)_n$ $(n \geq 1)$
Классификация	а) По основности (т. е. числу карбоксильных групп в молекуле): — **одноосновные (монокарбоновые)** RCOOH; например: $CH_3CH_2CH_2COOH$; — **двухосновные (дикарбоновые)** $R(COOH)_2$; например: $HOOC–CH_2–COOH$ пропандиовая (малоновая) кислота $HOOC–C_6H_4–COOH$ бензол-1,4-дикарбоновая (терефталевая) кислота; — **трехосновные (трикарбоновые)** $R(COOH)_3$ и т. д.
	б) По строению углеводородного радикала: — **алифатические** предельные; например: CH_3CH_2COOH; непредельные; например: $CH_2=CHCOOH$ пропеновая (акриловая) кислота $HOOC(H)C=C(H)COOH$ *транс*-бутендиовая (фумаровая) кислота; — **алициклические**, например: $C_6H_{11}–COOH$ циклогексанкарбоновая кислота; — **ароматические**, например: $C_6H_5–COOH$ бензойная кислота $C_6H_4(COOH)_2$ бензол-1,2-дикарбоновая (фталевая) кислота

Предельные монокарбоновые кислоты

Общая формула	$C_nH_{2n+1}COOH$ ($n \geq 0$); или $C_nH_{2n}O_2$ ($n \geq 1$)
Гомологический ряд, изомерия, номенклатура	1. $HCOOH$ метановая (муравьиная) кислота 2. CH_3COOH этановая (уксусная) кислота 3. CH_3CH_2COOH пропановая (пропионовая) кислота 4. C_3H_7COOH → $CH_3CH_2CH_2COOH$ бутановая (масляная) кислота; → $CH_3CH(CH_3)COOH$ метилпропановая (изомасляная) кислота 5. C_4H_9COOH → $CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$ пентановая (валериановая) кислота; → $CH_3CH(CH_3)CH_2COOH$ 3-метилбутановая (изовалериановая) кислота; → $\overset{\gamma}{C}H_3\overset{\beta}{C}H_2\overset{\alpha}{C}H(CH_3)COOH$ 2-метилбутановая (α-метилмасляная) кислота; → $CH_3C(CH_3)_2COOH$ диметилпропановая кислота 6. $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2COOH$ гексановая (капроновая) кислота Карбоновые кислоты изомерны другому классу соединений — **сложным эфирам,** например: CH_3CH_2COOH ← $C_3H_6O_2$ → $H_3C-C(=O)-O-CH_3$ пропановая кислота — метилэтаноат *Высшие предельные карбоновые кислоты* $C_{15}H_{31}COOH$ $[CH_3(CH_2)_{14}COOH]$ гексадекановая (пальмитиновая) кислота $C_{17}H_{35}COOH$ $[CH_3(CH_2)_{16}COOH]$ октадекановая (стеариновая) кислота

Кислотные остатки и кислотные радикалы	Кислота	Кислотный остаток	Кислотный радикал (ацил)
	$HCOOH$ муравьиная	$HCOO-$ формиат	$H-C(=O)$ формил
	CH_3COOH уксусная	CH_3COO- ацетат	$CH_3-C(=O)$ ацетил
	CH_3CH_2COOH пропионовая	CH_3CH_2COO- пропионат	$CH_3CH_2C(=O)$ пропионил
	$CH_3(CH_2)_2COOH$ масляная	$CH_3(CH_2)_2COO-$ бутират	$CH_3(CH_2)_2C(=O)$ бутирил
	$CH_3(CH_2)_3COOH$ валериановая	$CH_3(CH_2)_3COO-$ валеринат	
	$CH_3(CH_2)_4COOH$ капроновая	$CH_3(CH_2)_4COO-$ капронат	
Электронное строение молекул карбоновых кислот	 Показанное в формуле смещение электронной плотности в сторону карбонильного атома кислорода обусловливает сильную поляризацию связи О–Н, в результате чего облегчается отрыв атома водорода в виде протона — в водных растворах происходит процесс кислотной диссоциации: $RCOOH \rightleftarrows RCOO^- + H^+$ (карбоксилат-ион). В карбоксилат-ионе имеет место р, π-сопряжение неподеленной пары электронов атома кислорода гидроксильной группы с р-облаками, образующими π-связь, в результате происходит делокализация π-связи и равномерное распределение отрицательного заряда между двумя атомами кислорода:  В связи с этим для карбоновых кислот, в отличие от альдегидов, не характерны реакции присоединения.		

Физические свойства	$\underbrace{HCOOH,\ CH_3COOH \ldots C_9H_{19}COOH}_{\text{б/цв. жидкости}},\ \underbrace{C_{10}H_{21}COOH \ldots}_{\text{твердые вещества}}$ $\underbrace{\qquad}_{\text{смешиваются с } H_2O \text{ во всех отношениях}} \xrightarrow{\text{растворимость в } H_2O \text{ уменьшается}}$ Температуры кипения кислот значительно выше температур кипения спиртов и альдегидов с тем же числом атомов углерода, что объясняется образованием циклических и линейных ассоциатов между молекулами кислот за счет водородных связей: 

Химические свойства

I. Кислотные свойства	$HCOOH \longrightarrow CH_3COOH \longrightarrow C_2H_5COOH \longrightarrow \ldots$ Сила кислот уменьшается
1. Реакции нейтрализации	$CH_3COOH + KOH \longrightarrow CH_3COOK + H_2O$ ацетат калия
2. Реакции с основными оксидами	$2HCOOH + CaO \longrightarrow (HCOO)_2Ca + H_2O$ формиат кальция
3. Реакции с металлами	$2CH_3CH_2COOH + 2Na \longrightarrow 2CH_3CH_2COONa + H_2\uparrow$ пропионат натрия
4. Реакции с солями более слабых кислот (в т. ч. с карбонатами и гидрокарбонатами)	$2CH_3COOH + Na_2CO_3 \longrightarrow$ $\longrightarrow 2CH_3COONa + CO_2\uparrow + H_2O$ ацетат натрия $2HCOOH + Mg(HCO_3)_2 \longrightarrow$ $\longrightarrow (HCOO)_2Mg + 2CO_2\uparrow + 2H_2O$ формиат магния $(HCOOH + HCO_3^- \longrightarrow HCOO^- + CO_2 + H_2O)$
5. Реакции с аммиаком	$CH_3COOH + NH_3 \longrightarrow CH_3COONH_4$ ацетат аммония

II. Замещение группы –OH 1. Взаимодействие со спиртами (реакции этерификации)	$CH_3-C(=O)-OH + CH_3-CH(OH)-CH_3 \overset{H^+, T}{\rightleftarrows}$ уксусная кислота; пропанол-2 $\rightleftarrows CH_3-C(=O)-O-CH(CH_3)_2 + H_2O$ изопропилэтаноат (изопропилацетат)
2. Взаимодействие с NH_3 при нагревании (образуются амиды кислот)	$CH_3-C(=O)-OH + H-NH_2 \xrightarrow{T} CH_3-C(=O)-NH_2 + H_2O$ этанамид (ацетамид) Амиды кислот $R-C(=O)-NH_2$ гидролизуются с образованием кислот: $R-C(=O)-NH_2 + H_2O + HCl \xrightarrow{T} R-C(=O)-OH + NH_4Cl$ или их солей: $R-C(=O)-NH_2 + NaOH \xrightarrow{H_2O,\ T} R-C(=O)-ONa + NH_3$
3. Образование галогенангидридов	Наибольшее значение имеют **хлорангидриды.** Хлорирующие реагенты — PCl_3, PCl_5, тионилхлорид $SOCl_2$. $CH_3-C(=O)-OH + PCl_5 \longrightarrow CH_3-C(=O)-Cl + POCl_3 + HCl$ ацетилхлорид $3R-C(=O)-OH + PCl_3 \longrightarrow 3R-C(=O)-Cl + H_3PO_3$ $R-C(=O)-OH + SOCl_2 \longrightarrow R-C(=O)-Cl + SO_2\uparrow + HCl\uparrow$

4. Образование ангидридов кислот (межмолекулярная дегидратация)	$R-C(=O)[OH] + H]O-C(=O)-R \xrightarrow{P_2O_5,\ T} R-C(=O)-O-C(=O)-R + H_2O$ $[(RCO)_2O]$ $2CH_3COOH \xrightarrow{P_2O_5,\ T} (CH_3CO)_2O + H_2O$ уксусный ангидрид Ангидриды кислот образуются также при взаимодействии хлорангидридов кислот с безводными солями карбоновых кислот; при этом можно получать смешанные ангидриды различных кислот; например: $CH_3CH_2C(=O)[Cl + CH_3C(=O)O[K \rightarrow CH_3CH_2C(=O)-O-C(=O)-CH_3 + KCl$ пропионилхлорид ацетат калия уксуснопропионовый ангидрид
III. **Реакции замещения атомов водорода у α-углеродного атома**	$H\}CH_2COOH + Cl_2 \xrightarrow{P(красн.)} Cl-CH_2COOH + HCl$ уксусная кислота хлоруксусная (хлорэтановая) кислота $Cl-CH_2COOH \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} Cl_2CHCOOH \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} Cl_3CCOOH$ дихлоруксусная кислота трихлоруксусная кислота $H-C(H)-C(=O)-O-H$ $Cl-C(H)-C(=O)-O-H$ $Cl-C(H)-C(=O)-O-H$ $Cl-C(Cl)-C(=O)-O-H$ Сила кислот увеличивается

Особенности строения и свойств муравьиной кислоты

Строение молекулы	$H-C(=O)-OH$ Молекула муравьиной кислоты, в отличие от других карбоновых кислот, содержит в своей структуре **альдегидную группу**.

Химические свойства	Муравьиная кислота вступает в реакции, характерные как для кислот, так и для альдегидов. Проявляя свойства альдегида, она легко окисляется до угольной кислоты: $H-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-OH + [O] \longrightarrow HO-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-OH \longrightarrow CO_2\uparrow + H_2O$ В частности, HCOOH окисляется аммиачным раствором Ag_2O и гидроксидом меди (II) $Cu(OH)_2$, т. е. дает качественные реакции на альдегидную группу: $H-C(=O)-OH + Ag_2O \xrightarrow[T]{NH_3 \cdot H_2O} 2Ag\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O$ $H-C(=O)-OH + 2Cu(OH)_2 \xrightarrow{T} CO_2\uparrow + Cu_2O\downarrow + 3H_2O$ При нагревании с концентрированной H_2SO_4 муравьиная кислота разлагается на оксид углерода (II) и воду: $\boxed{H-C(=O)-OH} \xrightarrow{H_2SO_4\,(к.)} CO + H_2O$ Муравьиная кислота заметно сильнее других алифатических кислот, так как карбоксильная группа в ней связана с атомом водорода, а не с электронодонорным алкильным радикалом.

Способы получения предельных монокарбоновых кислот

Название способа	Уравнения реакций
1. Окисление спиртов и альдегидов	Общая схема окисления спиртов и альдегидов: $R-CH_2-OH \xrightarrow[-H_2O]{+[O]} R-C(=O)-H \xrightarrow{+[O]} R-C(=O)-OH$ В качестве окислителей используют $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, HNO_3 и другие реагенты. Например: $5\underset{\text{этанол}}{C_2H_5OH} + 4KMnO_4 + 6\,H_2SO_4 \longrightarrow$ $\longrightarrow 5\underset{\text{уксусная кислота}}{CH_3COOH} + 2K_2SO_4 + 4MnSO_4 + 11H_2O$

2. Гидролиз сложных эфиров	$CH_3CH_2C(=O)OCH_3 + H_2O \xrightarrow{H^+,\ T}$ метилпропионат $\longrightarrow CH_3CH_2COOH + CH_3OH$ пропионовая кислота
3. Окислительное расщепление двойных и тройных связей в алкенах и в алкинах	$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 + 4[O] \xrightarrow{H^+} 2\,CH_3{-}C(=O)OH$ бутен-2 (из $KMnO_4$) уксусная кислота $CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH_3 + 3[O] + H_2O \longrightarrow 2\,CH_3{-}C(=O)OH$ бутин-2 (из $KMnO_4$) уксусная кислота (Подробнее см. «Алкены» и «Алкины»).

Способы получения HCOOH (специфические)

1. Взаимодействие оксида углерода (II) с гидроксидом натрия	$CO + NaOH \xrightarrow{T,\ P} HCOONa$ формиат натрия $2HCOONa + H_2SO_4 \longrightarrow 2HCOOH + Na_2SO_4$ муравьиная кислота
2. Декарбоксилирование щавелевой кислоты	$HO{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}OH \xrightarrow{T} H{-}C(=O)OH + CO_2$

Способы получения CH_3COOH (специфические)

1. Каталитическое окисление бутана	$2CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 + 5O_2 \xrightarrow{T,\ кат.}$ н. бутан $\longrightarrow 4\,CH_3{-}C(=O)OH + 2H_2O$ уксусная кислота
2. Синтез из ацетилена	$HC{\equiv}CH \xrightarrow[(Hg^{2+})]{+H_2O} CH_3{-}C(=O)H \xrightarrow{+[O]} CH_3{-}C(=O)OH$
3. Каталитическое карбонилирование метанола	$CH_3OH + CO \xrightarrow{T,\ P,\ кат.} CH_3{-}C(=O)OH$
4. Уксуснокислое брожение этанола	$CH_3CH_2OH + \underset{(воздух)}{O_2} \xrightarrow{ферм.} CH_3{-}C(=O)OH + H_2O$ Так получают пищевую уксусную кислоту.

Получение высших карбоновых кислот

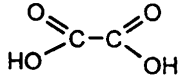
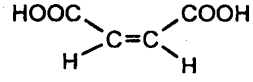
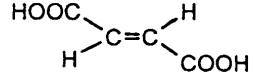
Гидролиз природных жиров	$CH_2-O-CO-C_{15}H_{31}$ $CH-O-CO-C_{17}H_{35} + 3H_2O \xrightarrow{H^+,\ T}$ $CH_2-O-CO-C_{17}H_{35}$ пальмитодистеарин $\longrightarrow CH_2-OH$ $CH-OH + C_{15}H_{31}COOH + 2C_{17}H_{35}COOH$ CH_2-OH пальмитиновая кислота; стеариновая кислота

Непредельные монокарбоновые кислоты

Важнейшие представители Общая формула алкеновых кислот: $C_nH_{2n-1}COOH$ ($n \geq 2$)	$CH_2=CH-COOH$ пропеновая (акриловая) кислота C_3H_5COOH: $\overset{4}{CH_2}=\overset{3}{CH}-\overset{2}{CH_2}-\overset{1}{COOH}$ бутен-3-овая (винилуксусная) кислота $CH_2=C(CH_3)-COOH$ метилпропеновая (метакриловая) кислота $H_3C-CH=CH-COOH$ (*транс*) *транс*-бутен-2-овая (кротоновая) кислота $H_3C-CH=CH-COOH$ (*цис*) *цис*-бутен-2-овая (изокротоновая) кислота
Высшие непредельные кислоты (радикалы этих кислот входят в состав растительных масел)	$C_{17}H_{33}COOH$ — олеиновая кислота, или *цис*-октадецен-9-овая кислота $\overset{18}{CH_3}-\overset{11-17}{(CH_2)_7}-\overset{10}{C}H=\overset{9}{C}H-\overset{2-8}{(CH_2)_7}-\overset{1}{COOH}$ (жидкость, $T_{пл} = 14°C$) (*Транс*-изомер олеиновой кислоты называется элаидиновой кислотой) $C_{17}H_{31}COOH$ — линолевая кислота, или *цис, цис*-октадекадиен-9,12-овая кислота $\overset{18}{C}H_3-\overset{14-17}{(CH_2)_4}-\overset{13}{C}H=\overset{12}{C}H-\overset{11}{CH_2}-\overset{10}{C}H=\overset{9}{C}H-\overset{2-8}{(CH_2)_7}-\overset{1}{COOH}$ (жидкость, $T_{пл} = -5°C$) $C_{17}H_{29}COOH$ — линоленовая кислота, или *цис, цис, цис*-октадекатриен-9,12,15-овая кислота $\overset{18}{CH_3}-\overset{17}{CH_2}-\overset{16}{C}H=\overset{15}{C}H-\overset{14}{CH_2}-\overset{13}{C}H=\overset{12}{C}H-\overset{11}{CH_2}-\overset{10}{C}H=\overset{9}{C}H-\overset{2-8}{(CH_2)_7}-\overset{1}{COOH}$

Особенности химических свойств	Кроме общих свойств карбоновых кислот, для непредельных кислот характерны реакции присоединения по кратным связям в углеводородном радикале. Так, непредельные кислоты, как и алкены, гидрируются и обесцвечивают бромную воду, например: $C_{17}H_{31}COOH + 2H_2 \xrightarrow{T,\ Ni} C_{17}H_{35}COOH$ линолевая кислота — стеариновая кислота $C_8H_{17}CH{=}CHC_7H_{14}COOH + Br_2 \longrightarrow$ олеиновая кислота — (H_2O) $\longrightarrow C_8H_{17}\underset{\underset{Br}{\vert}}{C}H-\underset{\underset{Br}{\vert}}{C}HC_7H_{14}COOH$ 9,10-дибромстеариновая кислота

Отдельные представители дикарбоновых кислот

Предельные дикарбоновые кислоты HOOC–R–COOH		этандиовая (щавелевая) кислота (соли и эфиры — оксалаты)
	$HOOC–CH_2–COOH$	пропандиовая (малоновая) к-та (соли и эфиры — малонаты)
	$HOOC–(CH_2)_2–COOH$	бутандиовая (янтарная) к-та (соли и эфиры — сукцинаты)
	$HOOC–(CH_2)_3–COOH$	пентандиовая (глутаровая) к-та (соли и эфиры — глутараты)
	$HOOC–(CH_2)_4–COOH$	гександиовая (адипиновая) к-та (соли и эфиры — адипинаты)
Непредельные дикарбоновые кислоты		*цис*-бутендиовая (малеиновая) кислота
		*транс*-бутендиовая (фумаровая) кислота

Особенности химических свойств	Дикарбоновые кислоты во многом сходны с монокарбоновыми, однако являются более сильными. Например, щавелевая кислота сильнее уксусной почти в 200 раз. Дикарбоновые кислоты ведут себя как двухосновные и образуют два ряда солей — кислые и средние: $HOOC–COOH + NaOH \longrightarrow HOOC–COONa + H_2O$ гидрооксалат натрия $HOOC–COOH + 2NaOH \longrightarrow$ $\longrightarrow NaOOC–COONa + 2H_2O$ оксалат натрия При нагревании щавелевая и малоновая кислоты легко декарбоксилируются: $H\boxed{OOC}–COOH \xrightarrow{T} HCOOH + CO_2\uparrow$ муравьиная кислота $H\boxed{OOC}–CH_2–COOH \xrightarrow{T} CH_3COOH + CO_2\uparrow$ уксусная кислота

2.3.5. Сложные эфиры. Жиры

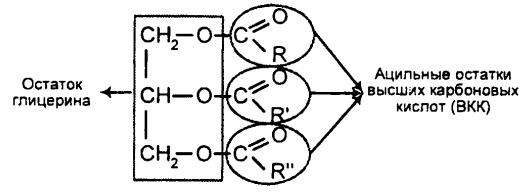
Сложные эфиры одноатомных спиртов и предельных монокарбоновых кислот (алкилалканоаты)

Определение	Сложные эфиры (алкилалканоаты) — производные карбоновых кислот, в которых атом водорода карбоксильной группы замещен на углеводородный радикал, или это продукты замещения гидроксильного водорода в спиртах на кислотный радикал (ацил).
Общая формула	$C_nH_{2n+1}-C(=O)-O-C_mH_{2m+1}$ или $\mathbf{C_nH_{2n}O_2}$ $(n \geq 2)$ $(n \geq 0;\ m \geq 1)$

Гомологический ряд, изомерия, номенклатура	1. $H-C(=O)-O-CH_3$ — метилметаноат (метиловый эфир муравьиной кислоты, метилформиат) 2. $C_3H_6O_2$: $H-C(=O)-O-CH_2-CH_3$ — этилметаноат (этилформиат); $CH_3-C(=O)-O-CH_3$ — метилэтаноат (метиловый эфир уксусной кислоты, метилацетат) 3. $C_4H_8O_2$: $H-C(=O)-O-CH_2-CH_2-CH_3$ — пропилметаноат (пропилформиат); $H-C(=O)-O-CH(CH_3)_2$ — изопропилметаноат (изопропилформиат); $CH_3-C(=O)-O-CH_2-CH_3$ — этилэтаноат (этилацетат); $CH_3CH_2-C(=O)-O-CH_3$ — метилпропаноат (метилпропионат) Сложные эфиры (алкилалканоаты) изомерны предельным монокарбоновым кислотам; например: $CH_3COOH \leftarrow \boxed{C_2H_4O_2} \rightarrow H-C(=O)-O-CH_3$ уксусная кислота — метилформиат
Физические свойства	Сложные эфиры низших гомологов кислот и спиртов — бесцветные легкокипящие жидкости с приятным запахом; используются как ароматические добавки к пищевым продуктам и в парфюмерии. В воде сложные эфиры растворяются плохо.
Способы получения	1) Извлечение из природных продуктов 2) Взаимодействие кислот со спиртами (реакции этерификации); например: $CH_3CH_2C(=O)-OH + C_2H_5O-H \xrightleftharpoons{H^+,\,T}$ $\rightleftharpoons CH_3CH_2C(=O)-O-C_2H_5 + H_2O$

Химические свойства	1) Наиболее характерны для сложных эфиров реакции кислотного или щелочного гидролиза (омыление). Это реакции, обратные реакциям этерификации. Например: $H-C(=O)-O-CH_3 + H_2O \xrightleftharpoons{H^+, T} H-C(=O)-OH + CH_3OH$ метилформиат — муравьиная кислота — метанол $CH_3C(=O)-O-C_2H_5 + NaOH \xrightarrow{T} CH_3-C(=O)-ONa + C_2H_5OH$ этилацетат — ацетат натрия — этанол 2) Восстановление (гидрирование) сложных эфиров, в результате которого образуются спирты (один или два); например: $CH_3-C(=O)-O-C_2H_5 + 2H_2 \xrightarrow{кат.} 2C_2H_5OH$ этилацетат — этанол $C_3H_7-C(=O)-O-CH_3 + 2H_2 \xrightarrow{кат.} C_4H_9OH + CH_3OH$ метилбутират — бутанол-1 — метанол

Жиры (триацилглицерины, триглицериды)

Определение	Жиры (триацилглицерины) — сложные эфиры трехатомного спирта глицерина и высших карбоновых кислот (в состав некоторых жиров входят остатки и низших карбоновых кислот)
Общая формула	
Классификация, агрегатное состояние	I. По однородности ацильных остатков: — простые триацилглицерины (содержат остатки одной кислоты); например: $^1CH_2-O-CO-C_{15}H_{31}$ $^2CH-O-CO-C_{15}H_{31}$ $^3CH_2-O-CO-C_{15}H_{31}$ трипальмитин (трипальмитоилглицерин)

	— сложные триацилглицерины (содержат остатки разных кислот); например: $^{1}CH_2-O-CO-C_{17}H_{35}$ $^{2}CH-O-CO-C_{17}H_{35}$ $^{3}CH_2-O-CO-C_{17}H_{33}$ дистеароолеин (1,2-дистеароил-3-олеоилглицерин)
	II. По агрегатному состоянию: — твердые жиры, содержащие остатки насыщенных карбоновых кислот (чаще всего пальмитиновой и стеариновой); Например: $CH_2-O-CO-C_{17}H_{35}$ $CH-O-CO-C_{17}H_{35}$ $CH_2-O-CO-C_{17}H_{35}$ тристеарин (тристеароилглицерин) Остатки насыщенных кислот преобладают в жирах животного происхождения (бараний жир, сливочное масло и др.). — жидкие жиры, содержащие остатки ненасыщенных карбоновых кислот (чаще всего олеиновой, линолевой и линоленовой); например: $CH_2-O-CO-C_{17}H_{33}$ $CH-O-CO-C_{17}H_{33}$ $CH_2-O-CO-C_{17}H_{31}$ диолеолинолеин (1,2-диолеоил-3-линолеоил-глицерин) Остатки ненасыщенных кислот преобладают в жирах растительного происхождения (растительные масла: подсолнечное, оливковое и др.).
Получение жиров *(реакция Бертло)*	Реакция этерификации глицерина высшими карбоновыми кислотами: $CH_2-OH + RCOOH \rightleftarrows CH_2-O-C(=O)R$ $CH-OH + R'COOH \xrightleftharpoons{H^+} CH-O-C(=O)R' + 3H_2O$ $CH_2-OH \quad R''COOH \quad CH_2-O-C(=O)R''$

Химические свойства 1. Кислотный гидролиз	$CH_2-O-CO-R$ $CH-O-CO-R' + 3H_2O \xrightleftharpoons{H^+, T}$ $CH_2-O-CO-R''$ CH_2-OH RCOOH $CH-OH$ + R'COOH CH_2-OH R''COOH глицерин смесь кислот
2. Щелочной гидролиз *(реакция Шевреля)*	$CH_2-O-CO-R$ $CH-O-CO-R' + 3NaOH \xrightarrow{T}$ $CH_2-O-CO-R''$ CH_2-OH RCOONa $CH-OH$ + R'COONa CH_2-OH R''COONa глицерин натриевые соли Образующиеся в результате щелочного гидролиза натриевые или калиевые соли ВКК представляют собой мыла (соответственно — твердые и жидкие); поэтому эти реакции часто называют омылением жиров.
3. Ферментативный гидролиз	В организмах человека и животных жиры, поступающие в составе пищи, подвергаются гидролитическому расщеплению с участием специальных ферментов — липаз (уравнение аналогично уравнению кислотного гидролиза).
4. Водный гидролиз	Промышленный метод гидролиза жиров заключается в обработке их водяным паром при температуре ≈ 200°С под давлением (уравнение аналогично уравнению кислотного гидролиза).
5. Гидрогенизация (гидрирование) жидких жиров	$CH_2O-CO-C_{17}H_{33}$ $CHO-CO-C_{17}H_{31} + 5H_2 \xrightarrow{Ni,\ T}$ $CH_2O-CO-C_{17}H_{31}$ жидкий жир $CH_2O-CO-C_{17}H_{35}$ $CHO-CO-C_{17}H_{35}$ $CH_2O-CO-C_{17}H_{35}$ твердый жир (1 моль данного жира может максимально присоединить 5 моль H_2, так как в радикале $-C_{17}H_{33}$ содержится 1 двойная связь, а в каждом радикале $-C_{17}H_{31}$ — по 2 двойные связи; итого 5 двойных связей). Таким путем из растительных масел в промышленности получают твердые жиры, являющиеся основой для производства маргарина.

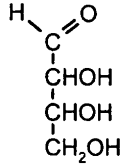
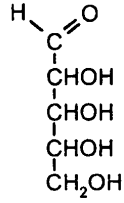
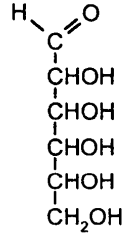
6. Присоединение галогенов жидкими жирами	Растительные масла обесцвечивают бромную воду: $CH_2O-CO-C_{17}H_{33}$ $CHO-CO-C_{17}H_{33} + 3Br_2 \xrightarrow[(H_2O)]{}$ $CH_2O-CO-C_{17}H_{33}$ триолеин $\rightarrow$ $CH_2O-CO-(CH_2)_7-CHBr-CHBr-(CH_2)_7-CH_3$ $CHO-CO-(CH_2)_7-CHBr-CHBr-(CH_2)_7-CH_3$ $CH_2O-CO-(CH_2)_7-CHBr-CHBr-(CH_2)_7-CH_3$ 9,10-гексабромтристеарин
Биологическая роль жиров	Жиры (триглицериды) — важный компонент пищи человека и многих животных. Они служат резервным источником энергии (при сгорании 1 г жира выделяется примерно 39 кДж теплоты). У растений триглицериды встречаются в основном в семенах и плодах, а у животных и человека — в подкожном слое, между мышечными волокнами и в брюшной полости. Жиры предохраняют организм от тепловых потерь, так как являются плохим проводником тепла.

2.3.6. Углеводы

Определение	Углеводы — обширный класс природных кислородсодержащих органических соединений, состав которых обычно выражается эмпирической формулой $C_n(H_2O)_m$ (n и $m \geq 3$). (Однако существуют и углеводы, не отвечающие этой формуле.)
Общая классификация	По способности гидролизоваться углеводы делятся на: а) простые углеводы, или моносахариды — не гидролизующиеся углеводы. К ним относятся, например, глюкоза $C_6H_{12}O_6$, рибоза $C_5H_{10}O_5$ и др. $C_6H_{12}O_6 + H_2O \not\rightarrow$ $C_5H_{10}O_5 + H_2O \not\rightarrow$ б) сложные углеводы — углеводы, гидролизующиеся с образованием моносахаридов.

	Сложные углеводы	
	Дисахариды	**Полисахариды**
	В результате гидролиза из одной молекулы дисахарида образуются 2 молекулы одного или различных моносахаридов. Например: $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow{H^+, T}$ сахароза $\longrightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$ глюкоза фруктоза $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow{H^+, T}$ мальтоза $\longrightarrow 2C_6H_{12}O_6$ глюкоза	В результате гидролиза из одной молекулы полисахарида образуются n молекул моносахарида. Например: $(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \xrightarrow{H^+, T}$ крахмал $\longrightarrow nC_6H_{12}O_6$ глюкоза

Моносахариды

Определение	Моносахариды (монозы) — полифункциональные соединения, содержащие альдегидную или кето-группу и несколько гидроксильных групп, т. е. полигидроксиальдегиды и полигидроксикетоны.			
Классификация	По характеру функциональных групп	По числу атомов углерода		
		Тетрозы $C_4H_8O_4$	Пентозы $C_5H_{10}O_5$	Гексозы $C_6H_{12}O_6$
	Альдозы (содержат альдегидную группу)	 альдотетрозы	 альдопентозы	 альдогексозы

	Кетозы (содержат кето-группу)	CH_2OH | $C=O$ | $CHOH$ | CH_2OH кетотетрозы	CH_2OH | $C=O$ | $CHOH$ | $CHOH$ | CH_2OH кетопентозы	CH_2OH | $C=O$ | $CHOH$ | $CHOH$ | $CHOH$ | CH_2OH кетогексозы

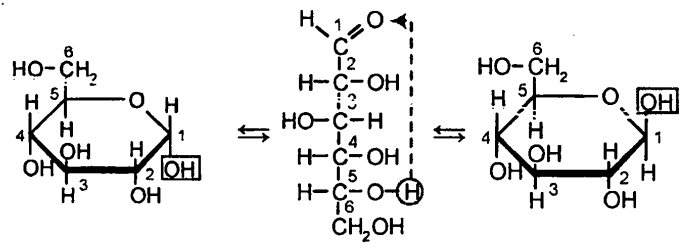
Структура важнейших моносахаридов

Наиболее важными моносахаридами являются:

глюкоза $C_6H_{12}O_6$ } альдогексозы
галактоза $C_6H_{12}O_6$ } альдогексозы } изомеры
фруктоза $C_6H_{12}O_6$ } кетогексоза } изомеры

рибоза $C_5H_{10}O_5$ } альдопентозы
дезоксирибоза $C_5H_{10}O_4$ } альдопентозы

В водных растворах моносахаридов существуют **таутомерные равновесия** между их ациклическими и циклическими формами. Циклические формы образуются в результате взаимодействия карбонильной группы и одной из гидроксильных групп с образованием внутренних полуацеталей (см. химические свойства альдегидов):



α-глюкоза (циклическая полуацетальная форма глюкозы) ⇄ Ациклическая (альдегидная) форма глюкозы ⇄ β-глюкоза (циклическая полуацетальная форма глюкозы)

α- и β-глюкоза отличаются пространственным расположением гидроксильной группы у 1-го атома углерода. Этот гидроксил, который образуется в результате присоединения атома водорода к карбонильному атому кислорода, называется полуацетальным, или гликозидным. Аналогичны отличия α- и β-форм других моносахаридов.

α-галактоза

Ациклическая (альдегидная) форма галактозы

β-галактоза

α-фруктоза

Ациклическая кето-форма фруктозы

β-фруктоза

α-рибоза

Альдегидная форма рибозы

β-рибоза

α-2-дезоксирибоза

Альдегидная форма 2-дезоксирибозы

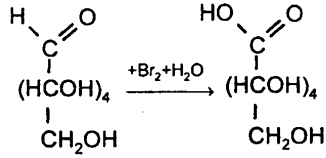
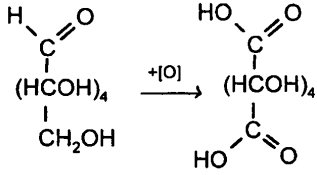
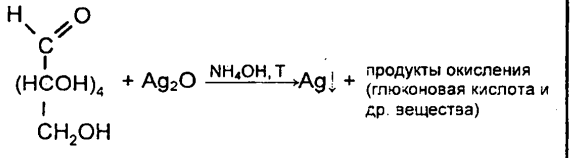
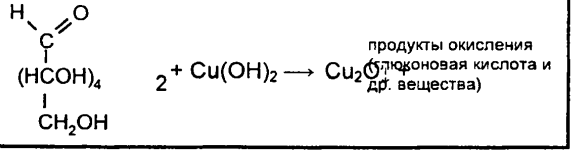
β-2-дезоксирибоза

Физические свойства

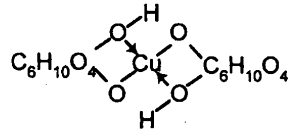
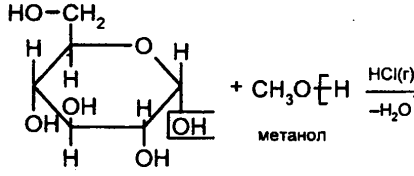
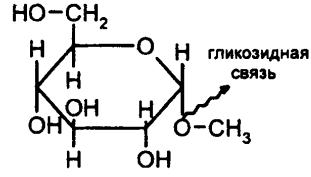
Моносахариды — твердые кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде, имеющие невысокие температуры плавления. Все моносахариды имеют сладкий вкус.

Химические свойства глюкозы

Химические свойства глюкозы, как и других альдоз, обусловлены присутствием в ее молекуле: а) альдегидной группы; б) спиртовых гидроксилов; в) полуацетального (гликозидного) гидроксила.

Тип, название реакций	Уравнения реакций
I. Реакции окисления	В зависимости от природы окислителя, условий реакции (pH, T) окислению могут подвергаться не только альдегидная, но и спиртовые группы глюкозы. Бромная вода окисляет глюкозу до **глюконовой кислоты:**  Более сильный окислитель — азотная кислота HNO_3 — окисляет глюкозу до **глюкаровой (сахарной) кислоты:** 
Качественные реакции на глюкозу как альдегид	Протекающие в щелочной среде при нагревании реакции с аммиачным раствором Ag_2O (реакция «серебряного зеркала») и с гидроксидом меди (II) $Cu(OH)_2$ приводят к образованию смеси продуктов окисления глюкозы (иногда упрощенно в качестве продукта окисления указывается только глюконовая кислота):  

II. Реакция восстановления	Как и реакции окисления, протекает с участием альдегидной группы глюкозы. $H-C(=O)-(HCOH)_4-CH_2OH + H_2 \xrightarrow{T,\ кат.} CH_2OH-(HCOH)_4-CH_2OH$ сорбит, или глюцит (шестиатомный спирт)
III. Реакции с участием спиртовых гидроксилов	Являясь многоатомным спиртом, глюкоза образует простые и сложные эфиры. α-глюкоза + $5CH_3I$ (йодметан) $\xrightarrow{Ag_2O}$ пентаметил-α-глюкоза (простой эфир) + 5HI α-глюкоза + $5(CH_3CO)_2O$ (уксусный ангидрид) $\xrightarrow{T}$ пентацетил-α-глюкоза (сложный эфир) + $5CH_3COOH$

Качественная реакция на глюкозу как многоатомный спирт	Подобно этиленгликолю и глицерину, глюкоза способна растворять гидроксид меди (II), образуя растворимое комплексное соединение синего цвета: $2C_6H_{10}O_4(OH)_2 + Cu(OH)_2 \xrightarrow[-2H_2O]{T}$ глюкоза $\rightarrow$  глюконат меди (II)
IV. Реакции с участием полуацетального гидроксила	Содержащийся в циклических формах глюкозы полуацетальный (гликозидный) гидроксил является очень реакционноспособным и легко замещается на остатки различных органических соединений; в результате образуются т. н. **гликозиды** (в случае глюкозы — **глюкозиды**). Например:  α-глюкоза метанол $\rightarrow$  α-метилглюкозид
V. Реакции брожения (ферментации)	Брожение — процесс разложения моносахаридов под действием ферментов, вырабатываемых различными микроорганизмами. Легче всего брожению подвергается глюкоза.
1. Спиртовое брожение	$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{ферм.} 2C_2H_5OH + 2CO_2\uparrow$ этанол

2. Молочнокислое брожение	$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{ферм.}} 2\,CH_3-\underset{\underset{OH}{\mid}}{CH}-C\begin{matrix}O\\ \diagdown OH\end{matrix}$ молочная (2-гидроксипропановая, α-гидроксипропионовая) кислота
3. Маслянокислое брожение	$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{ферм.}} CH_3CH_2CH_2C\begin{matrix}O\\ \diagdown OH\end{matrix} + 2CO_2\uparrow + 2H_2\uparrow$ масляная (бутановая) кислота

Дисахариды

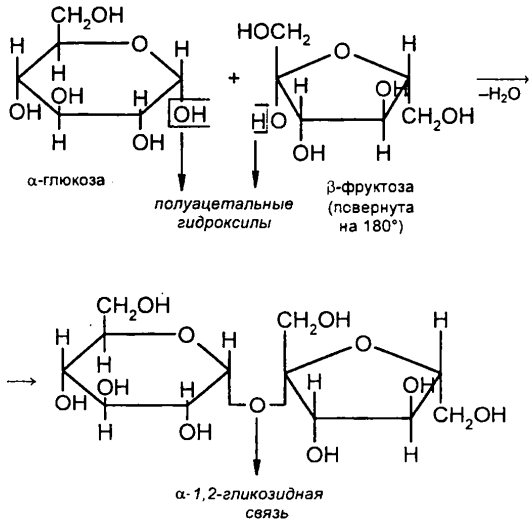
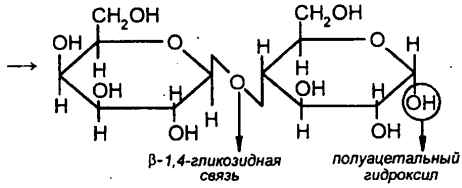
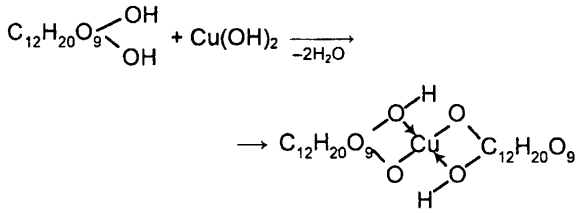
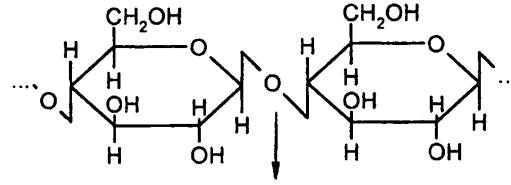
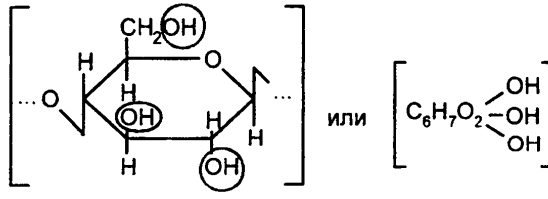
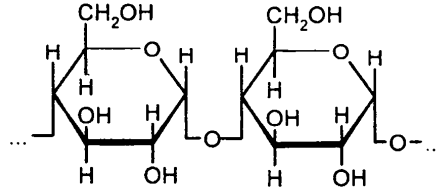
Определение	**Дисахариды** — соединения, молекулы которых состоят из остатков двух моносахаридов, связанных между собой гликозидной связью.
Общая формула	Важнейшие дисахариды состоят из остатков гексоз и имеют общую формулу $C_{12}H_{22}O_{11}$
Строение молекул	В образовании гликозидной связи одна молекула моносахарида всегда участвует своим полуацетальным гидроксилом, а другая — либо полуацетальным, либо любым спиртовым гидроксилом.
Схема образования сахарозы (свекловичный или тростниковый сахар)	

Схема образования мальтозы (солодовый сахар)	α-глюкоза; α-глюкоза; полуацетальный гидроксил; спиртовый гидроксил; $-H_2O$; α-1,4-гликозидная связь; полуацетальный гидроксил
Схема образования целлобиозы	β-глюкоза; β-глюкоза; полуацетальный гидроксил; спиртовый гидроксил; $-H_2O$; β-1,4-гликозидная связь; полуацетальный гидроксил
Схема образования лактозы (молочный сахар)	β-галактоза; α-глюкоза; полуацетальный гидроксил; спиртовый гидроксил; $-H_2O$

	
Классификация	Как видно из приведенных выше структурных формул дисахаридов, в молекулах **мальтозы, целлобиозы** и **лактозы** сохраняется один полуацетальный гидроксил. Этот гидроксил в результате таутомерного превращения может образовывать альдегидную группу. Поэтому данные дисахариды способны окисляться, т. е. обладают восстановительными свойствами (в частности, вступают в качественные реакции с Ag_2O и $Cu(OH)_2$). Дисахариды этого типа называются восстанавливающими. **Сахароза** не содержит в своей структуре полуацетального гидроксила и относится к невосстанавливающим дисахаридам.
Химические свойства	В молекулах всех дисахаридов имеется определенное число спиртовых гидроксилов, поэтому они дают **качественную реакцию на многоатомные спирты:**  комплексное соединение синего цвета Все дисахариды подвергаются **кислотному гидролизу** с образованием тех моносахаридов, остатки которых входят в их состав; например: $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow{H^+,\ T} C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$ сахароза глюкоза фруктоза В живых организмах гидролиз дисахаридов происходит при участии ферментов.

Полисахариды

Определение	**Полисахариды** — природные высокомолекулярные несахароподобные углеводы, молекулы которых состоят из большого числа остатков молекул моносахаридов (чаще всего — гексоз).
Общая формула	$(C_6H_{10}O_5)_n$ (n варьируется от 100 до нескольких тысяч)
Важнейшие представители	**Целлюлоза, крахмал, гликоген**
Строение целлюлозы	Целлюлоза (клетчатка) — самый распространенный полисахарид. Древесина примерно на 50% состоит из целлюлозы, а хлопок и лен представляют практически чистую целлюлозу. Макромолекулы целлюлозы состоят из большого числа (от нескольких сотен до 10—14 тыс.) остатков β-глюкозы, связанных β-1,4-гликозидными связями. Биозный фрагмент целлюлозы:  β -1,4-гликозидная связь Структурное звено целлюлозы: 
Химические свойства целлюлозы	1. **Гидролиз** (в кислой среде) $(C_6H_{10}O_5)_n + H_2O \xrightarrow{H^+} \frac{n}{2}C_{12}H_{22}O_{11} \xrightarrow{+H_2O} nC_6H_{12}O_6$ целлобиоза β-глюкоза

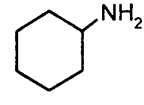
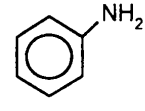
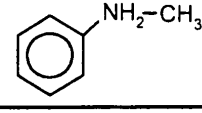
	2. **Образование сложных эфиров** $\left[C_6H_7O_2(OH)_3\right]_n + 3nHNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4}$ (конц.) $\longrightarrow \left[C_6H_7O_2(O-NO_2)_3\right]_n + 3nH_2O$ тринитрат целлюлозы (Тринитрат целлюлозы — основа бездымного пороха.) $\left[C_6H_7O_2(OH)_3\right]_n + 3nCH_3COOH \xrightarrow{H_2SO_4}$ $\longrightarrow \left[C_6H_7O_2(O-CO-CH_3)_3\right]_n + 3nH_2O$ триацетат целлюлозы (Триацетат целлюлозы — сырье для изготовления ацетатных волокон.) 3. **Горение** $(C_6H_{10}O_5)_n + 6nO_2 \xrightarrow{T} 6nCO_2 + 5nH_2O$
Строение крахмала	Крахмал — растительный полисахарид, состоящий из двух фракций: амилопектина и амилозы. Макромолекулы амилозы имеют линейное строение и состоят из большого числа остатков α-глюкозы, связанных α-1,4-гликозидными связями. Молекулярная масса амилозы колеблется от 150 тыс. до 500 тыс. Биозный фрагмент амилозы: 

	Макромолекулы амилопектина сильно разветвлены и состоят из фрагментов амилозы (около 20 моносахаридных остатков), связанных между собой α-1,6-гликозидными связями. Молекулярная масса 10^6—10^9. Фрагмент макромолекулы амилопектина: α-1,6-гликозидная связь α-1,4-гликозидные связи
Химические свойства крахмала	1. **Гидролиз** (кислотный или ферментативный) $(C_6H_{10}O_5)_n \xrightarrow{+H_2O} (C_6H_{10}O_5)_m \xrightarrow{+H_2O} C_{12}H_{22}O_{11} \xrightarrow{+H_2O}$ m < n декстрины; мальтоза $\longrightarrow C_6H_{12}O_6$ глюкоза 2. **Качественная реакция на крахмал** $(C_6H_{10}O_5)_n + I_2 \longrightarrow$ Адсорбционный комплекс амилозы с йодом **синего цвета.** йод
Гликоген	Это животный полисахарид, имеющий сходное строение с амилопектином, но отличающийся от него большей разветвленностью цепей, а также большей молекулярной массой.
Превращения крахмала в организме человека и животных	Крахмал пищи (хлеб, картофель, крупа) → Амилазы (желудочно-кишечный тракт) → Глюкоза → Окисление (клетки) → CO_2, H_2O, энергия Глюкоза → Ферменты (печень) → Гликоген (запасное питательное вещество) → Ферменты Гидролиз → Глюкоза → Окисление (клетки) → CO_2, H_2O, энергия

2.4. Азотсодержащие органические соединения

В настоящем разделе рассматриваются следующие классы азотсодержащих соединений: **амины, аминокислоты, белки, N-содержащие гетероциклы, нуклеиновые кислоты.**

2.4.1. Амины

Определение	Амины — продукты замещения одного, двух или трех атомов водорода в молекуле аммиака NH_3 на углеводородные радикалы.
Классификация	I. По числу углеводородных радикалов в молекуле амина: — первичные амины $R–NH_2$ (производные углеводородов, в которых атом водорода замещен на аминогруппу $–NH_2$); — вторичные амины $R–NH–R'$ — третичные амины $R–\underset{\underset{R''}{\vert}}{N}–R'$
	II. По строению углеводородного радикала: — алифатические, например: $C_2H_5–NH_2$ этиламин — алициклические, например:  циклогексиламин — ароматические, например:  анилин — смешанные, например:  N-метиланилин

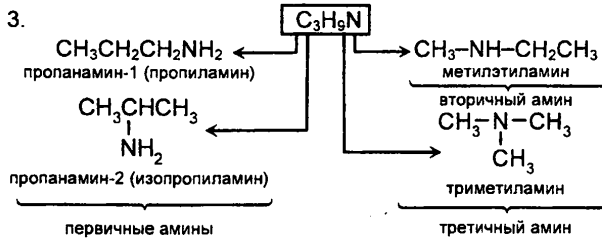
Предельные первичные амины

Общая формула	$C_nH_{2n+1}NH_2$ ($n \geq 1$); или $C_nH_{2n+3}N$ ($n \geq 1$)
Гомологический ряд, изомерия, номенклатура	Названия аминов (особенно вторичных и третичных) обычно дают по радикально-функциональной номенклатуре, перечисляя в алфавитном порядке радикалы и добавляя название класса — амин. Названия первичных аминов по заместительной номенклатуре составляют из названия родоначального углеводорода и суффикса — амин.

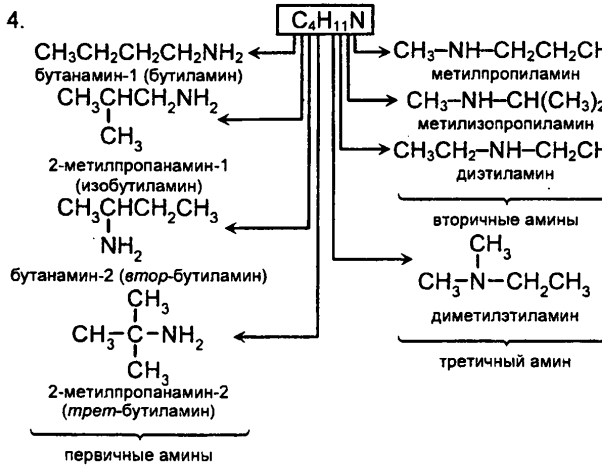
1. $CH_3–NH_2$ метанамин (метиламин)

2. $CH_3CH_2NH_2$ этанамин (этиламин);
изомер — вторичный амин $CH_3–NH–CH_3$, диметиламин.

3.



4.

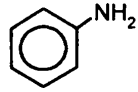
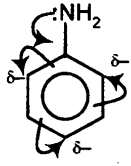


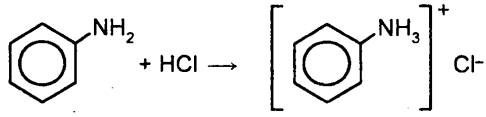
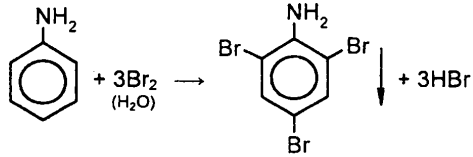
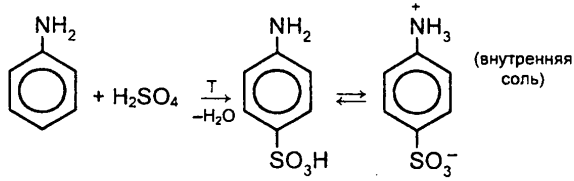
Физические свойства	Низшие предельные амины — газообразные вещества; средние члены гомологического ряда — жидкости; высшие амины — твердые вещества. Метиламин имеет запах аммиака, другие низшие амины — резкий неприятный запах, напоминающий запах селедочного рассола. Низшие амины хорошо растворимы в воде, с ростом углеводородного радикала растворимость аминов падает. Амины образуются при гниении органических остатков, содержащих белки. Ряд аминов образуется в организмах человека и животных из аминокислот (**биогенные амины**).

Химические свойства	Амины, как и аммиак, проявляют ярко выраженные свойства оснований, что обусловлено наличием в молекулах аминов атома азота, имеющего неподеленную пару электронов.
1. Взаимодействие с водой	$CH_3-\ddot{N}H_2 + \overset{+}{H}-O\overset{-}{H} \rightleftarrows [CH_3NH_3]^+OH^- \rightleftarrows [CH_3NH_3]^+ + OH^-$ метиламин — гидроксид метиламмония Растворы аминов в воде имеют щелочную реакцию среды.
2. Взаимодействие с кислотами (образование солей)	$CH_3CH_2\ddot{N}H_2 + \overset{+}{H}\overset{-}{C}l \longrightarrow [CH_3CH_2NH_3]^+Cl^-$ этиламин — хлорид этиламмония (гидрохлорид этиламина) $CH_3NH_2 + H_2SO_4 \longrightarrow [CH_3NH_3]HSO_4$ метиламин — гидросульфат метиламмония $2CH_3NH_2 + H_2SO_4 \longrightarrow [CH_3NH_3]_2^+SO_4^{2-}$ сульфат метиламмония Амины выделяются из их солей при действии щелочей: $[CH_3CH_2NH_3]Cl + NaOH \longrightarrow CH_3CH_2NH_2\uparrow + NaCl + H_2O$ этиламин
3. Горение аминов	$4CH_3NH_2 + 9O_2 \xrightarrow{t^\circ} 4CO_2 + 10H_2O + 2N_2$
4. Реакция с азотистой кислотой (отличие первичных аминов от вторичных и третичных)	Под действием HNO_2 первичные амины превращаются в спирты с выделением азота: $C_2H_5NH_2 + HNO_2 \longrightarrow C_2H_5OH + N_2\uparrow + H_2O$
Способы получения	1. **Взаимодействие галогеналканов с аммиаком** $CH_3Br + 2NH_3 \longrightarrow CH_3NH_2 + NH_4Br$ бромметан — метиламин Обычно реакция идет дальше и образуется смесь

	первичных, вторичных, третичных аминов и соль четвертичного аммониевого основания: $CH_3NH_2 + CH_3Br + NH_3 \longrightarrow (CH_3)_2NH + NH_4Br$ диметиламин $(CH_3)_2NH + CH_3Br + NH_3 \longrightarrow (CH_3)_3N + NH_4Br$ триметиламин $(CH_3)_3N + CH_3Br \longrightarrow [(CH_3)_4N]^+Br^-$ бромид тетраметиламмония
	2. Взаимодействие спиртов с аммиаком $C_4H_9OH + NH_3 \xrightarrow{Al_2O_3,\ T} C_4H_9NH_2 + H_2O$ бутанол-1 бутиламин (Практически в этих реакциях образуется смесь первичных, вторичных, третичных аминов и соли четвертичного аммониевого основания.)

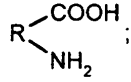
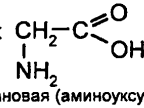
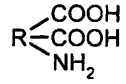
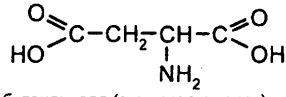
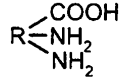
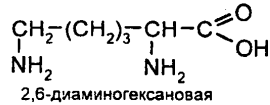
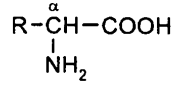
Анилин

Формула	$C_6H_5NH_2$, или  (аминобензол, фениламин)
Электронное строение	 Неподеленная пара электронов атома азота участвует в сопряжении с π-системой бензольного ядра (p,π-сопряжение). Поэтому ее способность к образованию донорно-акцепторной связи ослаблена. В связи с этим **основные свойства анилина выражены в значительно меньшей степени, чем у алифатических аминов**. Являясь заместителем I рода, аминогруппа повышает электронную плотность в *орто-* и *пара-*положениях бензольного ядра (аналогия с фенолом).
Физические свойства	Анилин — бесцветная маслянистая жидкость с характерным запахом, малорастворим в воде, тяжелее воды, ядовит.

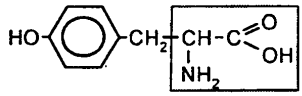
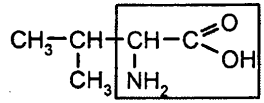
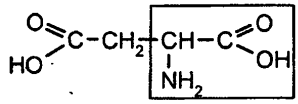
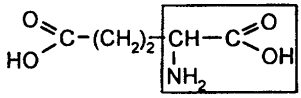
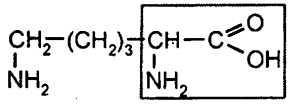
Химические свойства I. Реакции с участием аминогруппы	Взаимодействие с кислотами (образование солей)  хлорид анилиния (гидрохлорид анилина, солянокислый анилин) Соли анилина, в отличие от анилина, хорошо растворимы в воде.
II. Реакции с участием бензольного ядра	1. Галогенирование  2,4,6-триброманилин 2. Сульфирование  *п*-аминобензолсульфокислота (сульфаниловая кислота) Сульфаниловая кислота является важным промежуточным продуктом в синтезе лекарственных веществ (сульфаниламидных препаратов).
Способы получения	Анилин получают из нитробензола восстановлением нитрогруппы $-NO_2$ в аминогруппу $-NH_2$. Эту реакцию открыл русский химик Н. Н. Зинин (**реакция Зинина**). Восстановление нитробензола он производил сульфидом аммония: $C_6H_5NO_2 + 3\,(NH_4)_2S \longrightarrow C_6H_5NH_2 + 6NH_3 + 3S + 2H_2O$

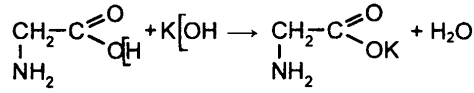
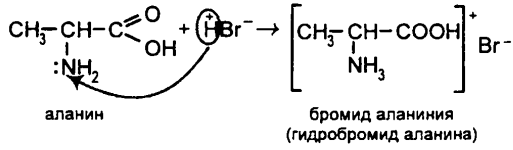
	Восстановление можно производить и в кислой среде атомарным водородом, который образуется при взаимодействии металлов с кислотами: $C_6H_5NO_2 + 6H \longrightarrow C_6H_5NH_2 + 2H_2O$, (Fe + HCl) а также газообразным H_2 при высоком давлении в присутствии катализатора: $C_6H_5NO_2 + 3H_2 \xrightarrow{Ni,\ P,\ T} C_6H_5NH_2 + 2H_2O$

2.4.2. Аминокислоты

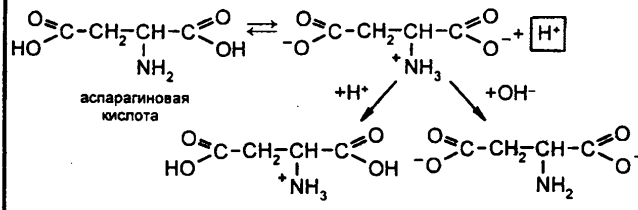
Определение	**Аминокислоты** — соединения, которые содержат в молекуле одновременно аминогруппу и карбоксильную группу.
Классификация	I. **По числу функциональных групп** — **моноаминомонокарбоновые кислоты**  простейший представитель:  аминоэтановая (аминоуксусная) кислота; — **моноаминодикарбоновые кислоты**  Например:  2-аминобутандиовая (α-аминоянтарная) кислота; — **диаминомонокарбоновые кислоты**  Например:  2,6-диаминогексановая (α,ε-диаминокапроновая) кислота. II. **По взаимному положению карбоксильной и аминогруппы** — α-аминокислоты 

	— β-аминокислоты $R-\overset{\beta}{C}H(NH_2)-\overset{\alpha}{C}H_2-COOH$ — γ-аминокислоты $R-\overset{\gamma}{C}H(NH_2)-\overset{\beta}{C}H_2-\overset{\alpha}{C}H_2-COOH$		
Формулы и названия некоторых α-аминокислот, остатки которых входят в состав белков $R-CH(NH_2)-C(=O)-OH$	Белки представляют собой природные полимеры, макромолекулы которых построены из большого числа остатков 20 различных α-аминокислот. В биохимии для аминокислот используют, как правило, короткие тривиальные названия и трехбуквенные обозначения. **Моноаминомонокарбоновые кислоты**		
	$H-CH(NH_2)-C(=O)-OH$	Аминоэтановая, или аминоуксусная кислота, или глицин (гликокол)	Gly (Гли)
	$CH_3-CH(NH_2)-C(=O)-OH$	2-аминопропановая, или α-аминопропионовая кислота, или аланин	Ala (Ала)
	$CH_2(OH)-CH(NH_2)-C(=O)-OH$	2-амино-3-гидроксипропановая, или α-амино-β-гидроксипропионовая кислота, или серин	Ser (Сер)
	$CH_2(SH)-CH(NH_2)-C(=O)-OH$	2-амино-3-меркаптопропановая кислота, или β-меркаптоаланин, или цистеин	Cys (Цис)
	$C_6H_5-CH_2-CH(NH_2)-C(=O)-OH$	2-амино-3-фенилпропановая кислота, или β-фенилаланин, или фенилаланин	Phe (Фен)

		2-амино-3-(4-гидроксифенил)-пропановая кислота, или β-(n-гидроксифенил)-аланин, или тирозин	Tyr (Тир)
		2-амино-3-метилбутановая, или α-аминоизовалериановая кислота, или валин	Val (Вал)
	Моноаминодикарбоновые кислоты		
		(2-)аминобутандиовая, или аминоянтарная кислота, или аспарагиновая кислота	Asp (Асп)
		2-аминопентандиовая, или α-аминоглутаровая кислота, или глутаминовая кислота	Glu (Глу)
	Диаминомонокарбоновая кислота		
		2,6-диаминогексановая, или α,ε-диаминокапроновая кислота, или лизин	Lys (Лиз)
Классификация природных аминокислот	I. **Заменимые аминокислоты** — могут синтезироваться в организме человека. К ним среди вышеперечисленных относятся: глицин, аланин, серин, цистеин, тирозин, аспарагиновая и глутаминовая кислоты. II. **Незаменимые аминокислоты** — не могут синтезироваться в организме человека, должны поступать в организм в составе белков пищи. Фенилаланин, валин, лизин — представители незаменимых аминокислот.		

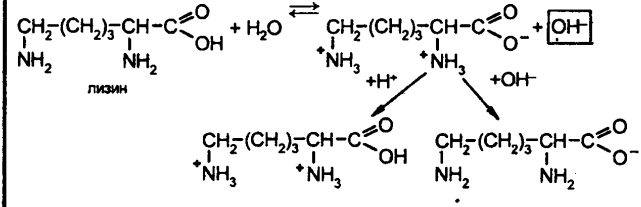
Физические свойства	Большинство аминокислот — бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде. Многие аминокислоты имеют сладкий вкус. Температуры плавления разных аминокислот лежат в пределах 230—300°С.
Химические свойства	Аминокислоты являются амфотерными соединениями, что обусловлено наличием в их молекулах функциональных групп кислотного (–COOH) и основного ($-NH_2$) характера.
1. Взаимодействие с основаниями	
2. Взаимодействие с кислотами	
3. Образование внутренних солей (биполярных ионов)	В водных растворах аминокислоты существуют в виде равновесных смесей молекул и биполярных ионов, которые в кислой среде переходят в катионную форму, а в щелочной среде — в анионную форму. а) **Моноаминомонокарбоновые кислоты** При образовании внутренних солей моноаминомонокарбоновых кислот характер среды не изменяется. Поэтому эти аминокислоты называются нейтральными. **Суммарный заряд** внутренних солей таких кислот **равен нулю.** При добавлении кислоты (H^+) карбоксилат-ион протонируется и остается только положительный заряд на группе $-NH_3$. В щелочной среде (OH^-) аминогруппа депротонируется и остается отрицательный заряд на карбоксилат-ионе.

б) **Моноаминодикарбоновые кислоты**



При образовании внутренних солей моноаминодикарбоновых кислот образуется избыток ионов водорода, поэтому водные растворы этих кислот имеют pH < 7. Такие кислоты называются кислыми аминокислотами. **Суммарный заряд** внутренних солей кислых аминокислот **отрицательный.** (Заряды в кислой и щелочной средах см. на схеме.)

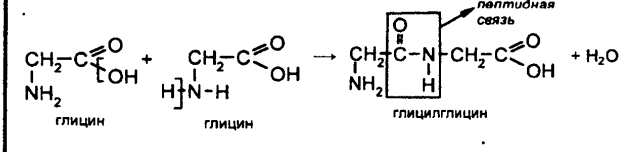
в) **Диаминомонокарбоновые кислоты**



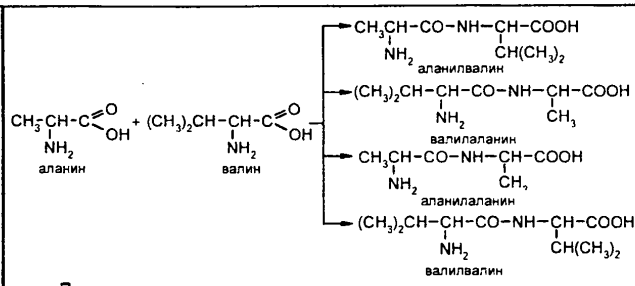
При образовании внутренних солей диаминомонокарбоновых кислот образуется избыток гидроксид-ионов, поэтому их водные растворы имеют pH > 7. Такие аминокислоты называются основными. **Суммарный заряд** внутренних солей основных аминокислот **положительный.** (Заряды в кислой и щелочной средах см. на схеме.)

4. Образование пептидов

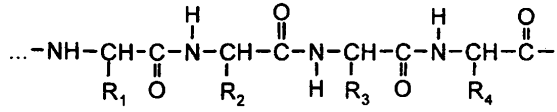
При взаимодействии карбоксильной группы одной молекулы аминокислоты и аминогруппы другой молекулы аминокислоты образуются **дипептиды:**

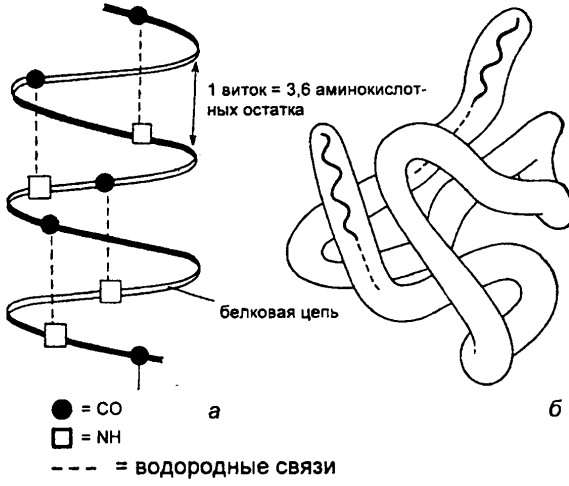


При взаимодействии двух разных аминокислот образуется смесь четырех дипептидов; например:

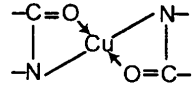
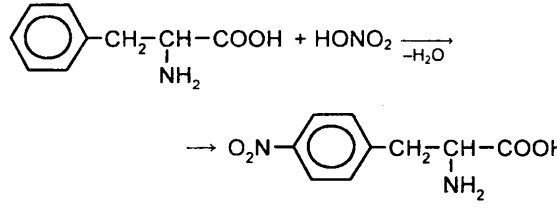
	 Дипептид, присоединяя еще одну молекулу аминокислоты, может образовать **трипептид.** Аналогично из трипептида можно получить **тетрапептид** и т. д.
5. Образование производных по карбоксильной группе	Как и карбоновые кислоты, аминокислоты могут образовывать сложные эфиры, хлорангидриды и др. Например: $CH_2(NH_2)-CO[OH + H]OC_2H_5 \xrightarrow{+HCl\ (г.)} CH_2(NH_2)-CO-O-C_2H_5 + H_2O$ глицин; этанол; этилглицинат $CH_3CH(NH_2)-COOH + PCl_5 \longrightarrow CH_3CH(NH_2)-C(=O)Cl + POCl_3 + HCl$ хлорангидрид аланина
6. Поликонденсация ε-аминокапроновой кислоты	$n\,CH_2(NH_2)-(CH_2)_4-C(=O)OH \longrightarrow \left[-NH-(CH_2)_5-C(=O)-\right]_n + nH_2O$ капрон (полиамидное волокно)
Способы получения	1. Аммонолиз α-галогенкарбоновых кислот $R-CH(Br)-C(=O)OH + 2NH_3 \longrightarrow R-CH(NH_2)-C(=O)OH + NH_4Br$ 2. Гидролиз белков Белок + $H_2O \xrightarrow{H^+,\ T}$ Смесь аминокислот

2.4.3. Белки (протеины)

Определение	**Белки** — природные высокомолекулярные соединения (биополимеры), макромолекулы которых состоят из остатков α-аминокислот, соединенных пептидными связями–CO–NH–.
Первичная структура белковых молекул	Под первичной структурой белков понимают **последовательность аминокислотных остатков в полипептидной цепи.** Условно считают, что к белкам относятся полипептиды, содержащие в полипептидной цепи **более 100 аминокислотных остатков** и имеющие молекулярную массу от 10 000 до нескольких миллионов. Соединения с меньшим числом аминокислотных остатков называются **пептидами,** которые делятся на **олигопептиды** (от 2 до 10 остатков) и **полипептиды** (от 10 до 100 остатков). Фрагмент первичной структуры:  (R, R_2, R_3, R_4 — радикалы различных аминокислот). Подсчитано, что из 20 различных аминокислот, которые чаще всего встречаются в составе белков, можно построить примерно 10^{18} белковых молекул.
Вторичная структура	В результате образования внутримолекулярных водородных связей между атомами водорода аминогрупп и атомами кислорода карбонильных групп полипептидные цепи многих белков скручиваются в **спираль** (рис. 1а).

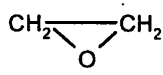
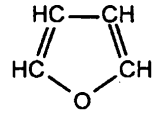
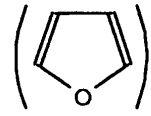
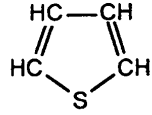
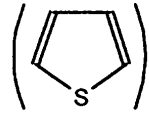
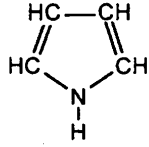
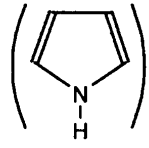
	 Рис. 1. Вторичная (*а*) и третичная (*б*) структуры белка
Третичная структура	Третичная структура определяет **конфигурацию макромолекулы белка** и представляет собой пространственную упаковку спирали, которая стабилизируется связями различного типа между отдельными участками полипептидных цепей (рис.1б). Такими связями являются: — **дисульфидные** $-S-S-$, возникающие между серусодержащими аминокислотными звеньями; — **сложноэфирные** $-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-O-$, образующиеся в результате взаимодействия карбоксильной группы в радикалах дикарбоновых кислот и гидроксильной группы в радикалах гидроксиаминокислот; — **солевые мостики** между протонированной аминогруппой и ионизированной карбоксильной группой, которые содержатся в радикалах диамино- и дикарбоновых кислот: $-NH_3^+ \ldots {}^-OOC-$.
Четвертичная структура	Для некоторых белков характерно образование **ассоциатов** из нескольких полипептидных цепей, каждая из которых имеет определенную вторичную и третичную структуру.

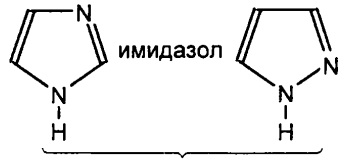
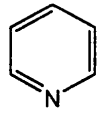
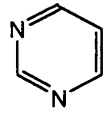
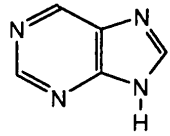
	Например, белок крови — гемоглобин — сложный белок (протеид), макромолекула которого состоит из четырех полипептидных цепей, соединенных с четырьмя небелковыми образованиями — гемами. В каждом геме содержится один атом железа, который может присоединять одну молекулу кислорода. Эмпирическая формула гемоглобина: $(C_{738}H_{1166}O_{208}N_{203}S_2Fe)_4$
Физические свойства	Природные белки выполняют в организме различные функции и в соответствии с этим обладают разными свойствами: существуют жидкие и твердые белки, растворимые и нерастворимые в воде. Белки не имеют температуры плавления и температуры кипения, так как большинство из них при нагревании сворачиваются. При высокой температуре все белки сгорают.
Физико-химические свойства	Как и аминокислоты, **белки являются амфотерными соединениями,** так как молекула любого белка содержит на одном конце группу $-NH_2$, а на другом конце — группу $-COOH$. Большее или меньшее число таких групп содержится также в радикалах диамино- и дикарбоновых кислот. Поэтому свойства белков во многом похожи на свойства аминокислот. Однако белки обладают и специфическими физико-химическими свойствами.
1. Гидролиз белков	Переваривание белков в организме по своей сути представляет **ферментативный гидролиз** белковых молекул. В лабораторных условиях и в промышленности проводится **кислотный гидролиз.** В любом случае в ходе гидролиза белков происходит разрушение пептидных связей. Гидролиз белка имеет ступенчатый характер: $\text{Белок} \xrightarrow{+H_2O} \text{Полипептиды} \xrightarrow{+H_2O}$ $\longrightarrow \text{Олигопептиды} \xrightarrow{+H_2O} \text{Дипептиды} \xrightarrow{+H_2O}$ $\longrightarrow \alpha\text{-Аминокислоты}$

2. Обратимое осаждение (высаливание)	Белки способны осаждаться из растворов под действием таких веществ, как **этиловый спирт, ацетон, соли Na^+, K^+, NH_4^+** и др. Свойства белков при таком осаждении не меняются, поэтому при добавлении воды белки снова могут переходить в раствор.
3. Необратимое осаждение (денатурация, свертывание)	При действии таких реагентов, как **соли тяжелых металлов** (Hg^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+} и др.), **концентрированные кислоты и щелочи,** а также в результате **нагревания, облучения УФ- и γ-лучами** происходит разрушение (полное или частичное) вторичной и третичной структуры белка и изменение его природных (нативных) свойств. Пример тепловой денатурации — свертывание яичного белка альбумина при варке яиц.
4. Цветные качественные реакции на белки	а) Биуретовая реакция — реакция на пептидные связи $\boxed{\text{Белок (р-р)}}$ + $CuSO_4$ + NaOH ⟶ ярко-фиолетовое окрашивание Причина появления окраски — образование комплексных соединений с координационным узлом:  б) Ксантопротеиновая реакция (реакция на радикалы ароматических аминокислот) $\boxed{\text{Белок}}$ + HNO_3 (конц.) ⟶ желтое окрашивание Причина появления окраски — образование нитропроизводных ароматических аминокислот, например, фенилаланина:  *п*-нитрофенилаланин

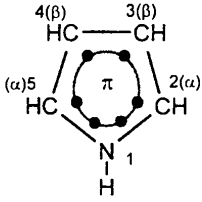
	в) Цистеиновая реакция (реакция на остатки S-содержащих аминокислот) $\boxed{\text{Белок}} + Pb(CH_3COO)_2 \xrightarrow{T}$ черное окрашивание Причина появления окраски — образование черного осадка сульфида свинца (II) PbS.

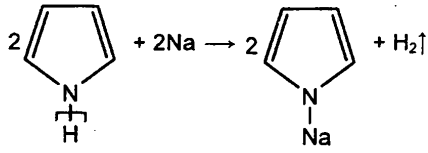
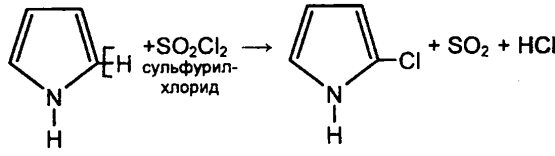
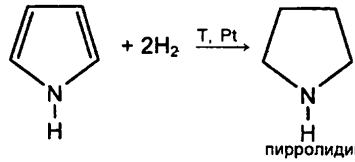
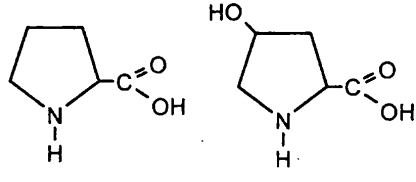
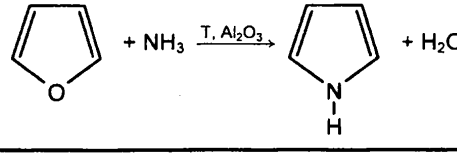
2.4.4. Гетероциклические соединения

Определение	Гетероциклическими называются циклические органические соединения, в состав циклов которых кроме атомов углерода входят один или несколько атомов других элементов. Эти атомы (O, S, N и др.) называют **гетероатомами**.
Простейшие O- и S-содержащие гетероциклические соединения	 этиленоксид   фуран   тиофен
Классификация N-содержащих гетероциклических соединений	— **Пятичленные гетероциклы:** а) с одним атомом азота (пиррол и его производные)   пиррол (C_4H_4NH)

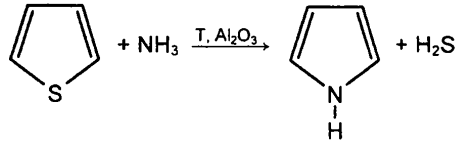
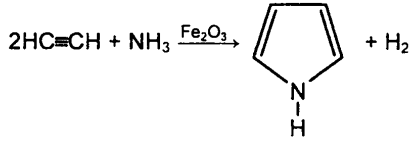
	б) с двумя атомами азота (имидазол, пиразол и их производные)  — **Шестичленные гетероциклы:** а) с одним атомом азота (пиридин и его производные)  пиридин (C_5H_5N) б) с двумя атомами азота (пиримидин и его производные)  пиримидин ($C_4H_4N_2$) — **Конденсированные (бициклические) гетероциклы** (пурин и его производные)  пурин ($C_5H_4N_4$)

Пиррол

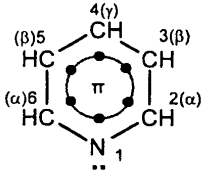
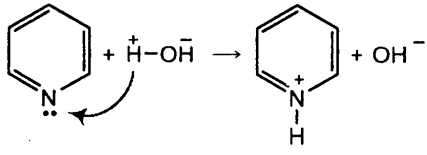
Электронное строение молекулы	 Цикл пиррола имеет ароматический характер, так как 4 неспаренных электрона атомов углерода и неподеленная пара электронов атома азота образуют единую шестиэлектронную π-систему. (В отличие от бензола, в структурных формулах гетероциклических соединений единая π-система обычно не показывается.) Участие неподеленной пары электронов атома азота в образовании ароматической связи объясняет, почему пиррол практически не проявляет основных свойств (в отличие от аминов). Напротив, пиррол обладает **слабокислотными свойствами.**

Химические свойства	I. **Кислотные свойства**: взаимодействие с активными металлами  пиррол-натрий II. **Ароматические свойства**: а) *реакции замещения* (как правило, в α-положении)  α-хлорпиррол б) *реакции присоединения* (гидрирование)  пирролидин (тетрагидропиррол) Пирролидин является циклическим вторичным амином, проявляет сильноосновные свойства. Цикл пирролидина входит в состав гетероциклических аминокислот — **пролина** и **гидроксипролина**:  пролин гидроксипролин
Способы получения	1. Получение из фурана и тиофена 

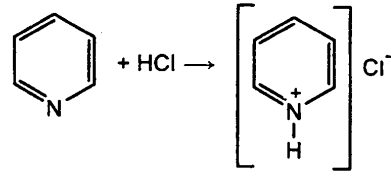
9. Зак. 391

	 2. Получение из ацетилена 
Физические свойства	Пиррол — бесцветная жидкость с запахом хлороформа, $T_{кип}$ 131°С, практически нерастворим в воде, растворяется в спирте и ацетоне. Сосновая лучина, смоченная соляной кислотой, окрашивается парами пиррола в красный цвет (отсюда название pyrrol — «красное масло»).
Биологическая роль	Циклы замещенных производных пиррола входят в состав хлорофилла и гема. В молекуле хлорофилла четыре замещенных пиррольных кольца связаны с атомом магния, а в геме — с атомом железа.

Пиридин

Электронное строение молекулы	 Цикл пиридина (как и цикл пиррола) имеет ароматический характер и очень похож на цикл бензола. Ароматическая шестиэлектронная π-связь образована неспаренными электронами пяти атомов углерода и атома азота. В отличие от пиррола, неподеленная пара электронов атома азота в пиридине не участвует в образовании π-системы, поэтому может участвовать в образовании донорно-акцепторной связи с H^+. Следовательно, пиридин проявляет **основные свойства**.
Химические свойства	I. **Основные свойства**: а) взаимодействие с водой  ион пиридиния (Водный раствор пиридина окрашивает лакмус в синий цвет)

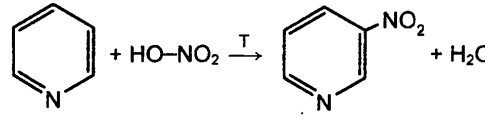
б) взаимодействие с кислотами



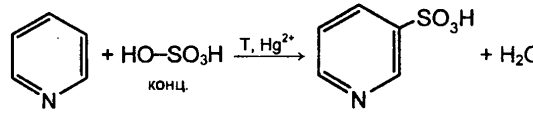
хлорид пиридиния
(гидрохлорид пиридина,
солянокислый пиридин)

II. Ароматические свойства:

а) *реакции замещения* (как правило, в β-положении, поскольку атом азота ведет себя как заместитель II рода)

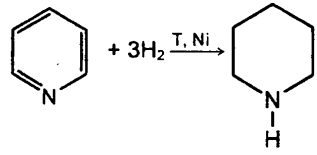


β-нитропиридин



β-сульфопиридин
(пиридин-3-сульфокислота)

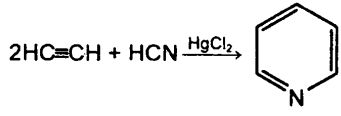
б) *реакции присоединения* (гидрирование)

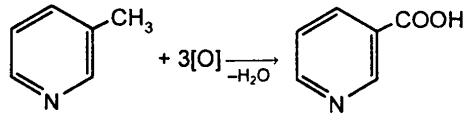
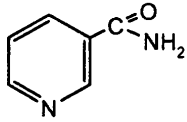


пиперидин
(гексагидропиридин)

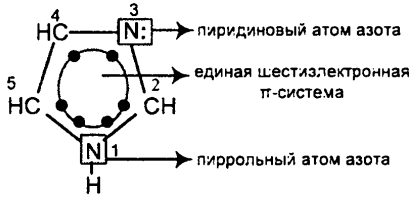
Способы получения

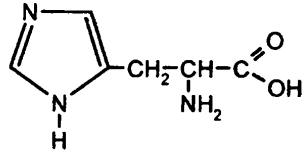
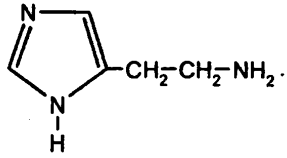
1. Выделение из каменноугольной смолы (содержит около 0,08 % пиридина).
2. Синтез из ацетилена и циановодорода



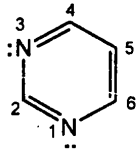
Физические свойства	Пиридин — бесцветная жидкость со специфическим запахом, $T_{кип}$ 115°С, неограниченно смешивается с водой, весьма ядовит.
Биологическая роль	Гомолог пиридина — 3-метилпиридин (β-пиколин) — при окислении образует никотиновую кислоту:  β-пиридинкарбоновая (никотиновая) кислота Никотиновая кислота и ее амид — никотинамид  представляют собой две формы витамина PP, который применяется для лечения пеллагры (кожное заболевание).

Имидазол

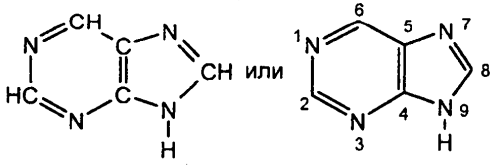
Электронное строение молекулы. Общая характеристика химических свойств	 Из приведенной формулы видно, что: а) имидазол (подобно пирролу и пиридину) является **ароматическим соединением**; б) имидазол обладает амфотерными свойствами, так как N(1) обусловливает кислотные свойства, а N(3) — **основные свойства**.
Физические свойства	Имидазол — бесцветное твердое вещество, $T_{пл.}$ 90°С, хорошо растворяется в воде и спирте.

Биологическая роль	Ядро имидазола входит в состав одной из природных аминокислот — **гистидина**:  гистидин (2-амино-(5'-имидазолил) пропановая кислота) При декарбоксилировании ($-CO_2$) гистидина образуется **гистамин**:  Гистамин содержится в связанной форме в различных органах и тканях человека и животных, освобождается при аллергических реакциях, шоке, ожоге.

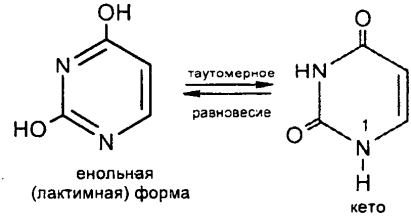
Пиримидин

Общая характеристика электронного строения, химических свойств и биологической роли	 Пиримидин, как и другие гетероциклические соединения, обладает ароматическим характером. Наличие двух пиридиновых атомов азота обусловливает **основные свойства** пиримидина. Производные пиримидина называются **пиримидиновыми основаниями**. Остатки трех пиримидиновых оснований (урацила, тимина, цитозина) входят в состав нуклеиновых кислот (см. «Нуклеиновые кислоты»).

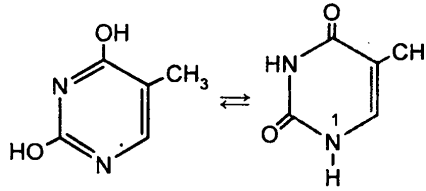
Пурин

Строение молекулы. Биологическая роль	Молекула пурина представляет собой систему из пиримидинового и имидазольного циклов, имеющих два общих углеродных атома:  Производные пурина называются **пуриновыми основаниями**. Остатки двух пуриновых оснований (аденина и гуанина) входят в состав нуклеиновых кислот (см. «Нуклеиновые кислоты»).

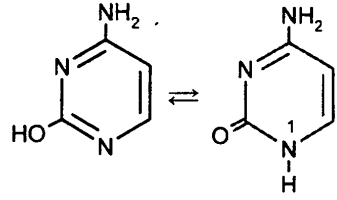
2.4.5. Нуклеиновые кислоты (НК)

Определение	НК — природные высокомолекулярные соединения (биополимеры), макромолекулы которых состоят из большого числа нуклеотидов. **НК = полинуклеотиды**
Классификация	НК → Рибонуклеиновые кислоты (РНК); НК → Дезоксирибонуклеиновые кислоты (ДНК)
Полный гидролиз НК	$РНК + nH_2O \xrightarrow{H^+,\ T} (А+Г+Ц+У) + \beta\text{-рибоза} + H_3PO_4$ $ДНК + nH_2O \xrightarrow{H^+,\ T} (А+Г+Ц+Т) + \beta\text{-дезоксирибоза} + H_3PO_4$ гетероциклические азотистые основания (N); углеводы (У); ортофосфорная кислота (P) Аденин (А) и гуанин (Г) — производные **пурина**; цитозин (Ц), урацил (У), тимин (Т) — производные **пиримидина.**
Структурные компоненты НК	Результаты гидролиза **НК** свидетельствуют о том, что в их состав входят остатки гетероциклических азотистых оснований (пиримидиновых и пуриновых), пентоз (β-рибозы и β-дезоксирибозы) и ортофосфорной кислоты.
Гетероциклические азотистые основания (N)	Пиримидиновые основания — входят в состав НК в кетоформе (лактамной форме). ***Урацил*** (2,4-дигидроксипиримидин)  енольная (лактимная) форма кето (лактамная) форма

Тимин (2,4-дигидрокси-5-метилпиримидин)

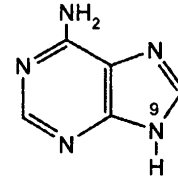


Цитозин (2-гидрокси-4-аминопиримидин)

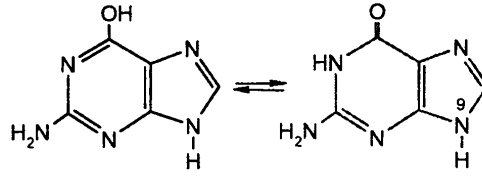


<u>Пуриновые основания</u>

Аденин (6-аминопурин)



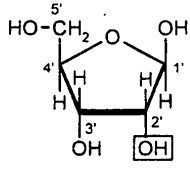
Гуанин (2-амино-6-гидроксипурин)



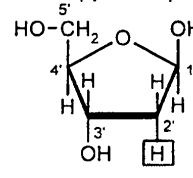
Углеводы (пентозы)

У

β-Рибоза



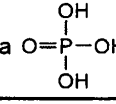
β-Дезоксирибоза



Ортофосфорная кислота

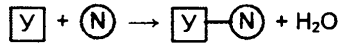
Ф

Трехосновная ортофосфорная кислота

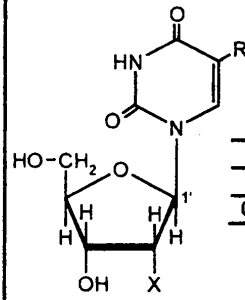


Структура нуклеозидов

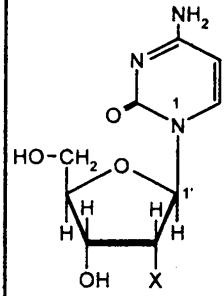
Нуклеозиды — продукты конденсации пиримидиновых или пуриновых оснований с β-рибозой или β-дезоксирибозой за счет образования β-гликозидных связей между атомом С (1´) пентозы и атомом N (1) пиримидиновых или атомом N (9) пуриновых оснований.



Пиримидиновые нуклеозиды

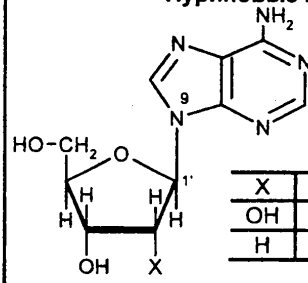


R	X	Название нуклеозида
H	OH	Уридин
CH_3	H	Тимидин

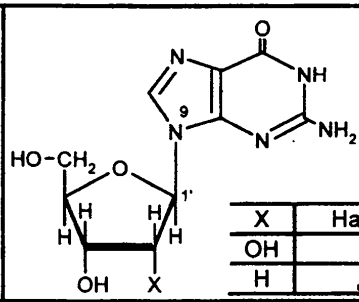


X	Название нуклеозида
OH	Цитидин
H	Дезоксицитидин

Пуриновые нуклеозиды



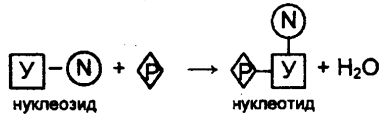
X	Название нуклеозида
OH	Аденозин
H	Дезоксиаденозин



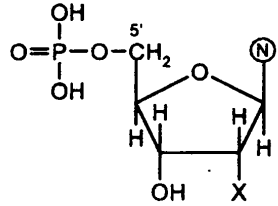
X	Название нуклеозида
OH	Гуанозин
H	Дезоксигуанозин

Структура нуклеотидов

Нуклеотиды — сложные эфиры нуклеозидов и фосфорной кислоты. В этерификации обычно участвует OH-группа у атома C(5′) β-рибозы или β-дезоксирибозы (иногда в образовании нуклеотидов участвует OH-группа у атома C (3′)).

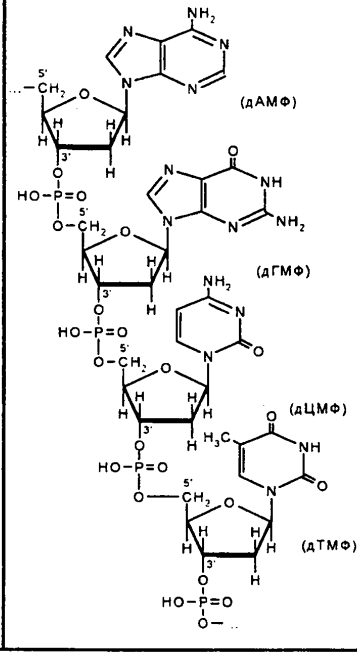
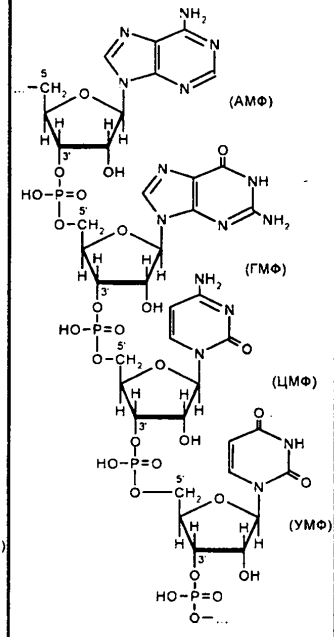


Общая формула нуклеотидов:



N	X	Названия нуклеотидов
Аденин	OH	5′-Адениловая к-та; аденозин-5′-фосфат (АМФ)
	H	5′-Дезоксиадениловая к-та; дезоксиаденозин-5′-фосфат (дАМФ)
Гуанин	OH	5′-Гуаниловая к-та; гуанозин-5′-фосфат (ГМФ)
	H	5′-Дезоксигуаниловая к-та; дезоксигуанозин-5′-фосфат (дГМФ)
Цитозин	OH	5′-Цитидиловая к-та; цитидин-5′-фосфат (ЦМФ)
	H	5′-Дезоксицитидиловая к-та; дезоксицитидин-5′-фосфат (дЦМФ)
Урацил	OH	5′-Уридиловая к-та; уридин-5′-фосфат (УМФ)
Тимин	H	5′-Тимидиловая к-та; тимидин-5′-фосфат (дТМФ)

Первичная структура НК	Под первичной структурой ДНК и РНК понимают последовательность мононуклеотидов в полинуклеотидной цепи. Отдельные нуклеотидные остатки связаны между собой в полинуклеотидных цепях 3′-5′-фосфодиэфирными связями. Ниже показаны фрагменты первичных структур ДНК и РНК, каждый из которых содержит 4 различных нуклеотида:

ДНК	РНК
	

Согласно правилу Чаргаффа, любая клеточная ДНК содержит одинаковое число дАМФ и дТМФ, а также дГМФ и дЦМФ. Нуклеотидный состав РНК этому правилу не подчиняется.

Трехмерная структура ДНК	Пространственная структура ДНК — это комплекс двух полинуклеотидных цепей, закрученных относительно общей оси, так что углевод-фосфатные цепи составляют периферию молекулы, а азотсодержащие гетероциклы направлены внутрь (двойная спираль Уотсона–Крика). Двойная спираль существует за счет **водородных связей,** которые образуются между **комплементарными азотистыми основаниями.** Комплементарными по отношению друг к другу являются: а) аденин-тимин; б) гуанин-цитозин. В случае комплементарной пары «аденинтимин» образуются две, а в случае пары «гуанинцитозин» — три водородные связи:

	Тимин CH_3 … Аденин … Гуанин … Цитозин Н-связь	
Биологическая роль НК	ДНК	РНК
	Содержатся в ядрах клеток. Важнейшая функция ДНК — **хранение и передача наследственных признаков.** При делении клеток двойная спираль ДНК раскручивается и разделяется на две цепи. На каждой отдельной цепи, как на матрице, происходит биосинтез новой цепи ДНК с учетом принципа комплементарности. В результате воссоздаются две новые двойные спирали ДНК. Этот процесс **репликации** лежит в основе обеспечения дочерних клеток молекулами ДНК, идентичными с ДНК родительских клеток. Генетическая информация, т. е. информация о синтезе определенных белков, закодирована в нуклеотидной последовательности ДНК. Одну аминокислоту кодирует трехнуклеотидная последовательность (кодон).	Находятся в рибосомах, а также в протоплазме клеток. Транспортные РНК (тРНК) **переносят аминокислоты** из цитоплазмы к месту синтеза белка — в рибосомы. Число тРНК превышает число α-аминокислот, участвующих в построении белков, поскольку некоторые аминокислоты переносятся не одной, а несколькими тРНК. Матричные (или информационные) РНК **копируют генетическую информацию и переносят ее к месту биосинтеза белков.**

Литература

1. Репетитор по химии / Под ред. А. С. Егорова. — Ростов н/Д: Феникс, 2009.
2. *Егоров А.С.* Химия. Современный курс для поступающих в вузы. — Ростов н/Д: Феникс, 2008.
3. *Егоров А.С.* Химия. 11 класс. — Ростов н/Д: Феникс, 2009.
4. Химия: Большой справочник для школьников и поступающих в вузы. — М.: Дрофа, 1999.
5. Химическая энциклопедия: В 5 т. — М.: Советская энциклопедия, Большая Российская энциклопедия. 1988–1998.

Предметный указатель

А

Адениловая кислота 265
Аденин 263
Аденозин 264
Аденозинмонофосфат (АМФ) 265
Адипиновая кислота 221
Азот 118 сл.
Азота оксиды 125 сл.
Азотистая кислота 128 сл.
Азотная кислота 130 сл.
Акриловая кислота 220
Акролеин 206
Аланин 246
Алебастр 48
Алкадиены 179 сл.
Алканолы 194 сл.
Алканы 168 сл.
Алкены 175 сл.
Алкильные радикалы (алкилы) 169
Алкины 183 сл.
Алкоголи 193 сл.
Алкоголяты 195
Аллен 179
Аллиловый спирт 193
Аллотропия 8
Алмаз 144
Альдегиды 205 сл.
Альдогексозы 228
Альдозы 228
Альдопентозы 228
Альдотетрозы 228
Алюминий 50 сл.
Алюминия гидроксид 53 сл.
Алюминия оксид 52 сл.
Алюмокалиевые квасцы 117
Алюмосиликаты 52
Амиды кислот 216
Амилоза 238
Амилопектин 239
Аминирование 164
Аминокислоты 245 сл.
Аминоуксусная кислота 246
Амины 240 сл.
Аммиак 121 сл.
Аммония соли 124 сл.
Аммофос 142
Аммофоска 142
Амфотерные гидроксиды 20 сл.
Ангидриды кислот 217
Английская соль 42
Анилин 243 сл.
Антрацен 192
Апатит 134
Арены 187 сл.
Ароматическая связь 187 сл.
Ароматические углеводороды 187 сл.
Арсин 119
Аспарагиновая кислота 247
Астат 83
Атом 6
Ацетали 208
Ацетальдегид 206
Ацетамид 216
Ацетилен 183 сл.
Ацетон 197

Б

Барий 41 сл.
Белильная известь 89
Белки 251 сл.
Бензальдегид 206
Бензиловый спирт 193
Бензойная кислота 212
Бензойный альдегид 206
Бензол 187 сл.
Бензолсульфокислота 189
Бериллий 41 сл.
Берлинская лазурь 64
Бертолетова соль 41
Биуретовая реакция 254
Благородные газы 8
Благородные металлы 30
Бокситы 52
Бор 49
Борная кислота 49
Брожение 165, 233
Бром 83 сл.
Бромная вода 92
Бромоводород 94
Бура 40
Бурый газ 127
Бутадиен-1,3 179 сл.
Бутан 169 сл.
Бутены 175
Бутины 183

В

Валериановая кислота 214
Валериановый альдегид 206
Валин 247
Веселящий газ 125
Вещество 5
Винил 175
Винилбензол 189
Винилуксусная кислота 220
Висмут 118 сл.
Внутренние соли аминокислот 249
Вода 75 сл.
Водород 72 сл.
Водяной газ 73, 172
Высшие карбоновые кислоты 213, 220

Г

Галактоза 230
Галогеналканы 170
Галогенангидриды кислот 216
Галогениды 95
Галогенирование 164
Галогены 83 сл.
Гашеная известь 47
Гексан 169 сл.
Гексахлоран 189
Гексахлорциклогексан 189
Гексозы 228
Гемоглобин 253
Гептан 169 сл.
Гетероциклические соединения 255 сл.
Гибридизация 160
Гидратация 78, 165
Гидриды металлов 74
Гидрирование 164
Гидрогалогенирование 165
Гидрокарбонаты 153
Гидроксония ион 76
Гидролиз 79, 165
Гидрохинон 201
Гипс 45, 48
Гистамин 261
Гистидин 261

Глауберова соль 40
Гликоген 239
Гликозиды 233
Гликокол 246
Гликоли 193
Глинозем 52
Глицерин 193, 199 сл.
Глицин 246
Глутаминовая кислота 247
Глутаровая кислота 221
Глюкаровая кислота 231
Глюкоза 229 сл.
Глюконовая кислота 231
Глюцит 232
Гомологи 163
Горькая соль 42
Графит 145
Гремучий газ 73
Гуаниловая кислота 265
Гуанин 263
Гуанозин 265

Д

Двойная спираль ДНК 266
Двойные соли 23
Деталогенирование 165
Дегидратация 165
Дегидрирование 165
Дегидрогалогенирование 165
Дегидроциклизация 171
Дезоксирибонуклеиновые кислоты 262 сл.
Дезоксирибоза 230
Декан 169, 170
Декарбоксилирование 165
Декстрины 239
Денатурация белка 254
Диены 179
Дикарбоновые кислоты 221 сл.
Диметилкетон 197
Диолы 193
Дипептиды 249
Дисахариды 228, 234 сл.
Дихроматы 71 сл.
Дихромовая кислота 70
Додекан 169
Доломит 42

Е

Едкий натр 13
Едкое кали 13

Ж

Жавелевая вода 86, 89
Железа гидроксиды 61 сл.
Железа оксиды 61 сл.
Железный колчедан 58
Железный купорос 61
Железо 58 сл.
Желтая кровяная соль 41
Жесткость воды 48
Жженая известь 47
Жженый гипс 48
Жидкое стекло 158
Жиры 224 сл.

И

Известковая вода 47
Известняк 45
Изомеризация 171
Изомерия 160
Изомеры 160
Изопрен 179
Имидазол 260
Ионное произведение воды 76
Ионы 7

Й

Йод 83 сл.
Йодоводород 94

К

Калийная селитра 41
Калий 35 сл.
Кальций 41 сл.
Кальцинированная сода 40, 154
Кальцит 154
Каменная соль 40
Каолин 53
Капрон 250
Капроновая кислота 214
Карбамид 152
Карбиды металлов 147
Карбин 146
Карболовая кислота 201
Карбонаты 152 сл.
Карбоновые кислоты 212 сл.
Карборунд 147, 156
Каучуки 180, 182
Кварц 157
Квасцы 117
Кетогексозы 229
Кетозы 229
Кетоны 207
Кислород 97 сл., 99
Кислоты 17 сл.
Кислые соли 23
Клетчатка 237
Комплексные соли 23
Комплементарные азотистые основания 266
Корунд 52
Красная кровяная соль 41
Крахмал 238
Крезолы 201
Крекинг 165, 171
Кремнезем 157 сл.
Кремниевые кислоты 157 сл.
Кремний 142 сл., 154 сл.
Криолит 50
Кристаллическая сода 154
Кротоновая кислота 220
Ксантопротеиновая реакция 254
Ксилолы 187
Кумол 192, 205
Купоросы 117

Л

Лактоза 235
Лизин 247
Линолевая кислота 220
Линоленовая кислота 220
Литий 35 сл.

М

Магнезит 42
Магний 41 сл.
Малахит 154
Малоновая кислота 212, 221
Мальтоза 235
Марганцовая кислота 17
Маргарин 226
Масляная кислота 214
Масляный альдегид 206
Медный купорос 117
Мел 45
Метаалюминиевая кислота 54
Метакриловая кислота 220
Металлы 29 сл.
Метан 169 сл.
Метанол 193 сл.
Метахромистая кислота 68
Метиламин 241

Метилбензол 187
Метиловый спирт 194
Молекула 6
Молочная кислота 234
Моносахариды 228 сл.
Мочевина 152
Мрамор 45
Муравьиная кислота 214, 217
Муравьиный альдегид 206
Мыла 226
Мышьяк 118 сл.

Н

Натрий 35 сл.
Нафталин 192
Нашатырный спирт 122
Негашеная известь 47
Никотиновая кислота 260
Нитрование 164, 170
Нитроглицерин 200
Нонан 169 сл.
Нормальные соли 23
Нуклеиновые кислоты 262 сл.
Нуклеозиды 264
Нуклеотиды 265

О

Озон 102
Озониды 36
Оксидные пленки 50, 51
Оксиды 9 сл.
Октан 169 сл.
Олеиновая кислота 220
Олеум 114
Олефины 175
Олигопептиды 221
Олово 142
Омыление 226
Ортоалюминиевая кислота 20
Ортофосфорная кислота 140
Ортохромистая кислота 20
Основания 13 сл.
Основные соли 23

П

Пальмитиновая кислота 213
Парафины 168 сл.
Параформ 209
Пентан 169 сл.
Пентозы 228
Пептидная связь 249
Пептиды 251
Пергидроль 80
Переходные элементы 56
Перманганат калия 41
Пероксид водорода 80 сл.
Пероксиды металлов 38, 81 сл.
Пикриновая кислота 204
Пиразол 256
Пиридин 258
Пиримидин 261
Пиримидиновые основания 262
Пирит 58
Пирокатехин 201
Пиррол 256
Питьевая сода 40, 154
Плавиковая кислота 91
Пниктогены 118
Поваренная соль 40
Полихлорвинил 184
Поликонденсация 166
Полимеризация 166
Полинуклеотиды 262
Полипептиды 251
Полипропилен 178
Полисахариды 228, 237 сл.
Полиэтилен 178

Полоний 97
Полуацетали 208
Поташ 41
Правило Зайцева 178
Правило Марковникова 177
Преципитат 142
Пролин 257
Пропан 169 сл.
Пропен 175
Пропин 183
Пропионовая кислота 214
Пропионовый альдегид 206
Простые вещества 8
Протеины 251 сл.
Пурин 261
Пуриновые основания 261

Р

Радикалы кислотные 214
Радикалы углеводородные 162
Реакции нейтрализации 14
Реакции «серебряного зеркала» 208
Реакции качественные на:
- алкены 176, 177
- алкины 184, 185, 186
- альдегиды 208
- белки 254
- галогенид-ионы 95
- глюкозу 231, 233
- ион аммония 124
- йод 93
- карбонат-ион 154
- катион железа (II) 62
- катион железа (III) 64
- крахмал 239
- многоатомные спирты 199
- первичные амины 242
- силикат-ион 158
- сульфат-ион 25, 26
- сульфид-ион 108
- углекислый газ 47
- фенолы 203, 204
- фосфат-ион 141
- хлорид-ион 95

Реакция
- Бертло 225
- Вагнера 177
- Вюрца 172
- Вюрца—Фиттига 192
- Зинина 244
- Коновалова 170
- Кучерова 184
- Лебедева 181
- Фриделя—Крафтса 189
- Шевреля 226

Резорцин 201
Рибоза 230
Рибонуклеиновые кислоты 262 сл.
Рубидий 35 сл.

С

Сажа 146
Сахароза 234
Свинец 142
Селен 97 сл.
Селеноводород 98
Селитры 133
Сера 102 сл.
Серин 246
Серная кислота 114 сл.
Сернистая кислота 111
Сернистый газ 110 сл.
Серный ангидрид 113
Сероводород 98 сл.
Сероводородная кислота 107
Серы оксиды 110 сл.
Силан 156
Силициды 156
Сильвинит 41

Синильная кислота 17
Сложные вещества 8
Сложные эфиры 222 сл.
Соли 23 сл.
Соль Мора 61
Соляная кислота 88 сл.
Сорбит 232
Спирты 193 сл.
Стеариновая кислота 213
Стекло 158
Стибин 119
Стирол 189
Стронций 41 сл.
Сульфиды металлов 108 сл.
Сульфирование 171
Сульфокислоты 171
Супероксиды 36
Суперфосфат 142
Сурьма 118 сл.

Т

Таутомерия 229, 262
Теллур 97 сл.
Теория химического строения органических соединений 159 сл.
Терефталевая кислота 212
Тетрозы 228
Тимидиловая кислота 265
Тимидин 264
Тимин 263
Тиофен 255
Тиоциановая кислота 17
Тирозин 247
Толуол 187 сл.
Триацетат глицерина 199
Триацетат целлюлозы 238
Триброманилин 244
Трибромфенол 203
Триглицериды 224
Тринитрат целлюлозы 238
Тринитротолуол 191
Тринитрофенол 204
Тротил 191
Турнбулева синь 62

У

Угарный газ 148 сл.
Углеводороды 159
алифатические 168
алициклические 168
ароматические 168, 187 сл.
ацетиленовые 183 сл.
ациклические 168
диеновые 179 сл.
насыщенные 168
ненасыщенные 168, 175 сл.
непредельные 168, 175 сл.
предельные 168
циклические 168
этиленовые 175 сл.
Углеводы 227 сл.
Углекислый газ 150 сл.
Углерод 142 сл.
Углерода оксиды 148 сл.
Угольная кислота 152 сл.
Уксусная кислота 214
Уксусный альдегид 206
Уксусный ангидрид 203
Ундекан 169
Урацил 262
Уридиловая кислота 265
Уридин 264
Уротропин 210

Ф

Фенилаланин 246
Фенолы 201 сл.
Фенолформальдегидные смолы 210
Флюорит 45
Формалин 209
Формальдегид 206
Фосген 149
Фосфин 136
Фосфор 118 сл., 134 сл.
Фосфора оксиды 137 сл.
Фосфористая кислота 138
Фосфорит 134
Фосфорная кислота 140
Фосфорноватая кислота 138
Фосфорноватистая кислота 138
Фосфорные удобрения 141
Фотосинтез 151
Фруктоза 230
Фталевая кислота 212
Фтор 83 сл.
Фтороводород 91 сл.
Фтороводородная кислота 91
Фумаровая кислота 212
Функциональная группа 162
Фуран 255

Х

Халькогены 97 сл.
Хлор 83 сл.
Хлора кислоты 89
Хлора оксиды 89
Хлорная вода 86
Хлорная известь 86, 89
Хлороводород 87 сл.
Хлороводородная кислота 88 сл.
Хлоропрен 219
Хлороформ 170
Хром 65 сл.
Хрома гидроксиды 65 сл.
Хрома оксиды 65 сл.
Хромовая смесь 71
Хромовые кислоты 70
Хромпик 41

Ц

Царская водка 88
Цезий 35 сл.
Целлобиоза 235
Целлюлоза 237 сл.
Цемент 158
Циановодородная кислота 17
Циклоалканы 173 сл.
Цистеин 246
Цистеиновая реакция 255
Цитидиловая кислота 265
Цитидин 264
Цитозин 263

Ч

Четыреххлористый углерод 170
Чилийская селитра 40

Щ

Щавелевая кислота 221
Щелочи 13, 39
Щелочноземельные металлы 41 сл.
Щелочные металлы 35 сл.

Э

Этан 169 сл.
Этанол 194 сл.
Этен 175 сл.
Этилен 175 сл.
Этиленгликоль 193, 200
Этиленоксид 255
Этиловый спирт 194
Этин 183
Эфиры простые 197

Я

Янтарная кислота 221

Содержание

От авторов ... 3
Список основных сокращений ... 4
Список обозначений ... 4

ЧАСТЬ I. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

1.1. Определение и предмет химии. Формы существования веществ ... 5
1.2. Важнейшие классы неорганических веществ ... 9
1.2.1. Оксиды ... 9
1.2.2. Основания ... 13
1.2.3. Кислоты ... 17
1.2.4. Амфотерные гидроксиды ... 20
1.2.5. Соли ... 23
1.3. Металлы и их соединения ... 29
1.3.1. Общая характеристика металлов ... 29
Общие химические свойства металлов ... 31
Основные способы получения важнейших металлов ... 34
1.3.2. Металлы главной подгруппы I группы ... 35
Общая характеристика подгруппы ... 35
Химические свойства ... 36
Бинарные соединения с кислородом ... 38
Гидроксиды щелочных металлов ... 39
Важнейшие соли натрия и калия ... 40
1.3.3. Металлы главной подгруппы II группы ... 41
Общая характеристика подгруппы ... 41
Магний ... 42
Кальций ... 45
Жесткость воды и способы ее устранения ... 48
1.3.4. Главная подгруппа III группы ... 49
Общая характеристика подгруппы ... 49
Алюминий ... 50
1.3.5. Общая характеристика металлов побочных подгрупп (d-металлов) ... 56
1.3.6. Железо и его соединения ... 58
Способы получения железа ... 59
Химические свойства ... 59
Соединения Fe (II) ... 61
Соединения Fe (III) ... 62
1.3.7. Хром и его соединения ... 65
Способы получения хрома ... 65
Химические свойства хрома ... 66
Соединения Cr (II) ... 66
Соединения Cr (III) ... 67
Соединения Cr (VI) ... 69
1.4. Неметаллы и их соединения ... 72
1.4.1. Водород ... 72
1.4.2. Вода и пероксид водорода ... 75
Вода ... 75
Пероксид водорода ... 80
1.4.3. Главная подгруппа VII группы ... 83
Общая характеристика подгруппы ... 83

Хлор и его соединения ... 85
Краткие сведения о фторе и его соединениях ... 90
Краткая характеристика соединений брома и йода ... 92
Галогениды ... 95
1.4.4. Главная подгруппа VI группы ... 97
Общая характеристика подгруппы ... 97
Кислород ... 99
Сера ... 102
Соединения серы (II) ... 106
Соединения серы (IV) ... 110
Соединения серы (VI) ... 113
1.4.5. Главная подгруппа V группы ... 118
Общая характеристика подгруппы ... 118
Азот и его соединения ... 119
Фосфор и его соединения ... 134
1.4.6. Главная подгруппа IV группы ... 142
Общая характеристика подгруппы ... 142
Углерод и его соединения ... 144
Кремний и его соединения ... 154

ЧАСТЬ II. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

2.1. Основные положения органической химии ... 159
2.2. Углеводороды ... 168
2.2.1. Классификация углеводородов ... 168
2.2.2. Предельные (насыщенные) углеводороды. Алканы (парафины) ... 168
Химические свойства ... 170
Способы получения ... 172
2.2.3. Предельные углеводороды. Циклоалканы ... 173
Химические свойства ... 174
Способы получения ... 175
2.2.4. Непредельные (ненасыщенные) углеводороды. Алкены (этиленовые углеводороды) ... 175
Химические свойства ... 176
Способы получения ... 178
2.2.5. Непредельные углеводороды. Алкадиены. Каучуки ... 179
Химические свойства ... 180
Способы получения ... 181
Каучуки ... 182
2.2.6. Непредельные углеводороды. Алкины (ацетиленовые углеводороды) ... 183
Химические свойства ... 183
Способы получения ... 186
2.2.7. Ароматические углеводороды. Бензол и его гомологи ... 187
Химические свойства ... 188
Способы получения ... 191
2.3. Кислородсодержащие органические соединения ... 193
2.3.1. Спирты (алкоголи) ... 193
Предельные одноатомные спирты (алканолы) ... 194
Многоатомные спирты ... 199
2.3.2 Фенолы ... 201
Химические свойства ... 202

Способы получения 205
2.3.3. Альдегиды 205
Химические свойства 207
Способы получения 210
2.3.4. Карбоновые кислоты 212
Предельные монокарбоновые кислоты 213
Особенности строения и свойств муравьиной кислоты 217
Способы получения предельных монокарбоновых кислот 218
Непредельные монокарбоновые кислоты 220
Отдельные представители дикарбоновых кислот 221
2.3.5. Сложные эфиры. Жиры 222
Сложные эфиры одноатомных спиртов и предельных монокарбоновых кислот (алкилалканоаты) 222
Жиры (триацилглицерины, триглицериды) 224
2.3.6. Углеводы 227
Моносахариды 228
Дисахариды 234
Полисахариды 237
2.4. Азотсодержащие органические соединения 240
2.4.1. Амины 240
Предельные первичные амины 240
Анилин 243
2.4.2. Аминокислоты 245
2.4.3. Белки (протеины) 251
2.4.4. Гетероциклические соединения 255
Пиррол 256
Пиридин 258
Имидазол 260
Пиримидин 261
Пурин 261
2.4.5. Нуклеиновые кислоты (НК) 262
Литература 268
Предметный указатель 269

Серия «Абитуриент»

Учебное пособие

Егоров Александр Сергеевич,
Аминова Галина Хангаевна

ХИМИЯ.
Экспресс-репетитор для подготовки к ЕГЭ

Ответственный редактор *С.А. Осташов*
Художник *В. Кириченко*
Корректоры *О. Милованова, Н. Никанорова*
Технический редактор *Л. Багрянцева*

Подписано в печать 10.08.2011.
Формат 84×108/32. Бум. Тип №2.
Гарнитура Arial. Тираж 2500 экз. Зак. № 391.

ООО «Феникс»
344082, г. Ростов-на-Дону, пер. Халтуринский, 80

Отпечатано с готовых диапозитивов в ЗАО «Книга»
344019, г. Ростов-на-Дону, ул. Советская, 57

Качество печати соответствует предоставленным диапозитивам.

Растворимость кислот, оснований и солей в воде

АНИОНЫ	КАТИОНЫ																					
	H^+	Li^+	K^+	Na^+	NH_4^+	Ba^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Al^{3+}	Cr^{3+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}	Ag^+	Hg^+	Hg^{2+}	Pb^{2+}	Sn^{2+}	Cu^{2+}
OH^-		Р	Р	Р	Р	Р	М	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	–	–	–	Н	Н	Н
Cl^-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Р	М	Р	Р
Br^-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	М	М	Р	Р
I^-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	–	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	М	М	–
S^{2-}	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	–	–	Н	–	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
SO_3^{2-}	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	М	–	–	Н	–	Н	Н	Н	Н	Н	–	–	Н	–	–
SO_4^{2-}	Р	Р	Р	Р	Р	Н	М	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	М	Р	Н	Р	Р
PO_4^{3-}	Р	Н	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
CO_3^{2-}	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	–	–	Н	–	Н	Н	Н	Н	Н	Н	–	Н	–	–
SiO_3^{2-}	Н	Р	Р	Р	–	Н	Н	Н	Н	–	Н	Н	–	–	Н	Н	–	–	–	Н	–	Н
NO_3^-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	–	Р
CH_3COO^-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Р	Р

Р – РАСТВОРЯЕТСЯ Н – НЕ РАСТВОРЯЕТСЯ М – МАЛО РАСТВОРЯЕТСЯ – НЕ СУЩЕСТВУЕТ ИЛИ В ВОДНОЙ СРЕДЕ РАЗЛАГАЕТСЯ

Ряд напряжений металлов

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