

МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ МОЛДОВА

МАРИЯ БОТНАРУ МАРИЯ РОМАН ЕВГЕНИЯ МЕЛЕНТЬЕВ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебник для XI-го класса

РЕАЛЬНЫЙ ПРОФИЛЬ • ГУМАНИТАРНЫЙ ПРОФИЛЬ



Chişinău – 2014

CZU 547(075.3)

Б 86

*Учебник утверждён Приказом №431 от 19.05.2014 года
министра Просвещения Республики Молдова.*

Учебник разработан в соответствии с действующим Куррикулумом
при финансовой поддержке Внебюджетного фонда учебников.

Права на данное издание принадлежат издательству *Лумина*.

Comisia de evaluare:

Maia Cherdivară, profesoară, grad didactic superior, Liceul Teoretic „I. Vatamanu”, or. Strășeni;
Elena Osadceaia-Mihailov, profesoară, grad didactic superior, Liceul Teoretic „C. Sibirschi”, mun. Chișinău;
Veronica Pungă, profesoară, grad didactic superior, Liceul Teoretic „I. Vatamanu”, or. Strășeni;
Zinaida Ungureanu, profesoară, grad didactic superior, Liceul Teoretic „M. Viteazul”, mun. Chișinău.

Referent științific:

Iacob Guțu, doctor habilitat în chimie, profesor universitar, USM.

Acest manual este proprietatea Ministerului Educației				
Liceul				
Manualul nr.				
Anul	Numele și prenumele elevului	Anul în care s-a folosit	Starea manualului	
			la primire	la returnare
1				
2				
3				
4				
5				

Traducere de **Alexandru Zadorojnii**

Redactori: **Ivan Pogrebnoi**, **Maria Botnaru**

Redactor artistic: **Tatiana Melnic**

Paginare computerizată: **Elena Popovschi**

Prelucrarea imaginilor, prepress: **Elena Popovschi**

Editura Lumina, bd. Ștefan cel Mare și Sfânt, nr. 180,
MD 2004, Chișinău. Tel./fax 022-29-58-64; 022-29-58-68;
e-mail: luminamd@mail.ru; www.editorialumina.md

Tiparul executat la Tipografia Centrală,
str. Florilor 1, MD 2068, Chișinău

Comanda nr. 3443

Descrierea CIP a Camerei Naționale a Cărții

Ботнару, Мария

Органическая химия : Учебник для 11-го класса : Реальный профиль. Гуманитарный
профиль / Мария Ботнару, Мария Роман, Евгения Мелентьев ; comisia de evaluare:
Maia Cherdivară, Elena Osadceaia-Mihailov; ref. șt.: Iacob Guțu; M-vo просвещения Респ.
Молдова. – Кишинёв : Lumina, 2014 (F.E.-P. „Tipogr. Centrală”). – 208 p.

4600 ex.

ISBN 978-9975-65-365-7.

547(075.3)

Б 86

© Editura Lumina, 2014

© Maria Botnaru, Maria Roman, Eugenia Melentiev, 2014

© Alexandru Zadorojnii, traducere în limba rusă, 2014

ISBN 978-9975-65-365-7

СОДЕРЖАНИЕ

От авторов	5
1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ	7
1.1. Предмет органической химии. Органические и неорганические вещества ...	8
1.2. Характеристики химических связей в органических соединениях	14
1.3. Теория химического строения органических соединений.....	20
1.4.* Состав органических веществ	25
1.5. Расчётные задачи на установление состава органических веществ	29
1.6.* Расчётные задачи на установление формулы органического вещества по продуктам сгорания	32
2. УГЛЕВОДОРОДЫ	35
2.1. Насыщенные углеводороды	36
2.1.1. Алканы – насыщенные ациклические углеводороды	36
2.1.2. Номенклатура алканов	39
2.1.3. Свойства и применение алканов	43
2.1.4.-2.1.5. Расчётные задачи по общей формуле алканов и уравнениям их реакций	48
<i>Завершающая оценка знаний</i>	51
2.1.6.* Галогеноалканы (галогенопроизводные алканов)	52
2.1.7.* Химические свойства и применение галогеноалканов.....	54
2.1.8.* Циклоалканы – насыщенные циклические углеводороды.....	57
2.1.9.* Определение углерода, водорода и галогенов в органических веществах. <i>Практическая работа №1</i>	61
2.1.10.*-2.1.11.* Расчётные задачи по общей формуле галогеноалканов, циклоалканов и уравнениям их реакций	62
2.1.12.* <i>Завершающая оценка знаний</i>	64
2.2. Ненасыщенные углеводороды	65
2.2.1. Алкены	65
2.2.2. Методы получения алкенов	67
2.2.3. Свойства и применение алкенов	70
2.2.4. Получение этилена и изучение его свойств. <i>Практическая работа №2</i>	75
2.2.5.-2.2.6. Расчётные задачи по общей формуле алкенов и уравнениям их реакций.....	76
2.2.7. Алкадиены	79
2.2.8. Алкины	84
2.2.9. Генетическая связь между алканами, алкенами и алкинами	89
2.2.10.-2.2.11. Расчётные задачи по общей формуле алкадиенов, алкинов и уравнениям их реакций.....	91
<i>Завершающая оценка знаний</i>	94
2.2.12.* <i>Завершающая оценка знаний</i>	95
2.3. Ароматические углеводороды (Арены)	99
2.3.1. Бензол – представитель аренов	99
2.3.2. Химические свойства бензола	103
2.3.3. Получение ароматических углеводородов и их применение	106
2.3.4. Генетическая связь между углеводородами	108

2.3.5.	Расчётные задачи по общей формуле и характерным реакциям аренов	109
	<i>Завершающая оценка знаний</i>	111
2.4.	Природные источники углеводов и их переработка	112
2.4.1.	Природные источники углеводов	112
2.4.2.	Продукты переработки природных источников углеводорода.....	114
2.4.3.	Защита окружающей среды от загрязнений, образующихся при использовании природного газа, нефти и каменного угля	117
2.4.4.*	Расчётные задачи по теме <i>Природные источники углеводов</i>	119
2.4.5.*	<i>Завершающая оценка знаний</i>	121
3.	ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОВ	122
3.1.	Гидроксисоединения	123
3.1.1.	Одноатомные насыщенные спирты	123
3.1.2.	Химические свойства спиртов	129
3.1.3.	Насыщенные многоатомные спирты	133
3.1.4.	Фенол	138
3.1.5.-3.1.6.	Расчетные задачи по теме <i>Гидроксисоединения</i>	145
3.1.7.	Амины	148
3.1.8.	Ароматические амины	151
3.1.9.	Расчётные задачи по уравнениям реакций характерных для аминов	155
3.1.10.	Генетическая связь между углеводородами, гидроксисоединениями и аминами	157
3.1.11.*	<i>Завершающая оценка знаний</i>	158
	<i>Завершающая оценка знаний</i>	159
3.2.*	Насыщенные карбонильные соединения	162
3.2.1.	Насыщенные монокарбонильные альдегиды	162
3.2.2.	Методы получения альдегидов и кетонов	164
3.2.3.	Физические и химические свойства насыщенных карбонильных соединений. Их применение	167
3.2.4.	Генетическая связь между алканами, алкинами, спиртами и карбонильными соединениями	171
3.2.5.	Расчётные задачи по уравнениям реакций карбонильных соединений.....	172
3.3.*	Карбоновые кислоты	174
3.3.1.	Монокарбоновые насыщенные кислоты	174
3.3.2.	Свойства насыщенных монокарбоновых кислот и их применение	178
3.3.3.-3.3.4.	Решение упражнений и задач по теме <i>Карбоновые кислоты</i>	183
3.3.5.	Изучение свойств уксусной кислоты. <i>Практическая работа №3</i>	186
3.3.6.	Сложные эфиры карбоновых кислот	187
3.3.7.	Решение упражнений и задач по теме <i>Сложные эфиры</i>	192
3.3.8.	Генетическая связь между карбоновыми кислотами, сложными эфирами и другими классами органических соединений	194
3.3.9.	<i>Завершающая оценка знаний</i>	195
4.	ОБОБЩЕНИЕ ЗНАНИЙ	196
4.1.	Отношения между различными классами органических соединений	196
4.2.	Примеры упражнений и задач по органической химии	197
4.3.	Типы экспериментальных задач с решениями.....	201
4.4.	Обобщение теоретических знаний с практическим применением	206

От авторов

Учебник, который ты только что раскрыл, позволит тебе расширить и углубить свои познания в **органической химии** - одном из основных разделов химии.

Огромный запас сведений, накопленный органической химией за время ее развития, позволяет решать разнообразные проблемы, которые перед ней стоят.

Однако, разобраться в этом запасе знаний, раскрыть для себя все «секреты» современной органической химии сможет лишь тот, кто в совершенстве овладел языком, понятным любому химику, - языком химических формул и уравнений химических реакций.

Учебник написан в соответствии с требованиями Куррикулума по химии для лицеев. Педагогический опыт, накопленный нами в преподавании химии учащимся лицеев и университета, позволил нам выбрать метод изложения - доступный и по-научному точный, без излишних упрощений. Только такой метод, по нашему глубокому убеждению, способствует наиболее полному усвоению и закреплению знаний при изучении органической химии. При этом изучение некоторых тем, касающихся номенклатуры органических соединений, отношений структура-свойства, внутримолекулярных электронных взаимодействий и др., служит основой для изложения органической химии как реальной науки и для стимулирования логического мышления будущего исследователя, преподавателя или инженера-химика.

Материал, изложенный в учебнике, сгруппирован в 4 разделах. Каждый раздел имеет титульный лист, в котором кратко представлено его содержание, а также указаны те субкомпетенции, которые должны быть развиты.

При рассмотрении классов органических соединений мы придерживались следующего порядка изложения: определение и классификация, номенклатура и изомерия, структура и реакционная способность, лабораторные и промышленные методы синтеза, химические свойства и применение. Названия органических соединений соответствуют рекомендациям номенклатуры IUPAC.

Каждая глава, в зависимости от ее сложности, содержит различные рубрики - **Задание (упражнения)**, **Демонстрационный эксперимент**, **Расчетные задачи**, **Знаешь ли ты, что ...**, **Работа в группе**, **Творческая работа**, **Творческая задача**, **Вопросы и упражнения для самоконтроля** (после каждой изученной темы), которые должны облегчить усвоение излагаемого материала.

Демонстрационные эксперименты, порядок проведения которых следет строго соблюдать, может проводить перед классом один из учеников, группа учеников или преподаватель.

Три практические работы, завершающие некоторые темы или главы, предназначены для закрепления знаний и для оценки их усвоения учениками.

Разделы 2 и 3 содержат рубрики **Повтори и закрепи свои знания** со схемой, обобщающей основные методы получения и химические свойства соединений данного класса.

Рубрики **Завершающая оценка знаний** предназначены для проверки теоретических знаний, усвоенных учениками и соответствующих Куррикулуму. Задания в них представлены в двух вариантах (на усмотрение преподавателя, в зависимости от уровня подготовки учеников). Знак „*” имеют рубрики для реального профиля.

Рубрики **Дополнения** и **Это интересно** предлагают вниманию одаренных учеников дополнительные сведения об изучаемом предмете. Эти сведения не обязательны для запоминания или оценивания, они помогают ученикам, увлекающимся химией, узнать что-то новое по данной теме.

Надеемся, что этот учебник поможет тебе на трудном, но интересном пути познания тайн мира органических соединений.

Обозначения рубрик и символов:

* – Задания, обязательные для учащихся реального профиля.

♦ – Дополнительный материал для учеников, интересующихся химией (не для оценивания).

⊙ – Вопросы, для ответа на которые, ученик должен вспомнить усвоенное ранее.

Задание – упражнения для немедленного выполнения. Эти упражнения должны помочь ученику сконцентрировать свое внимание, направить его на наблюдение, сравнение, поиск и обнаружение нового в прочитанном; они облегчают усвоение новых знаний.

Демонстрационный эксперимент – экспериментальное подтверждение того, что излагает учитель, а также теоретических выводов, сделанных ранее.

Текст, выделенный цветом – определения, которые нужно запомнить.

Дополнения и Это интересно – дополнительные сведения для учеников реального профиля (не оцениваются).

Знаешь ли ты, что ... – любопытная информация, которая пробуждает интерес ученика к прочитанному, стимулирует активное усвоение данной темы.

Вопросы для самопроверки – задания для самостоятельной проверки учениками своих знаний по каждой пройденной теме (для классной или домашней работы).

Завершающая оценка знаний – проверка знаний, усвоенных при изучении данного раздела (по два варианта для двух профилей).

Повтори и закрепи свои знания – обобщение методов получения и химических превращений, характерных для класса соединений, описанного в данной главе.



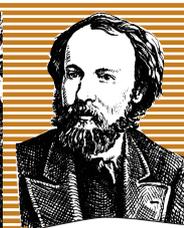
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Раздел

1



А. Бутлеров



Д. Менделеев

В этом разделе ты познакомишься с историей становления органической химии как науки и узнаешь о ее основных понятиях. Ты уже знаешь, что в основе изучения неорганических соединений лежит Периодический закон Д. И. Менделеева и Периодическая система химических элементов. Сейчас тебе предстоит узнать, что современная органическая химия стоит на крепчайшем фундаменте – Теории химического строения органических соединений, которую создал А. М. Бутлеров, и которая служит надежным компасом в изучении органических соединений. Ядром этой теории является представление о том, что свойства органических соединений определяются способом соединения атомов в их молекулах.

Принципы этой теории, которые ты усвоишь, послужат тебе путеводителем в изучении всего курса органической химии. Ты узнаешь, что органические соединения, число которых огромно, существуют благодаря свойству атомов углерода соединяться друг с другом в цепочки (линейные и разветвленные) практически неограниченной длины и разнообразия. Тебе необходимо знать, что углубленное изучение природы вещества, понимание пространственного расположения атомов в молекулах, знание электронной структуры химической связи помогут тебе сформировать собственный взгляд на объективные законы микромира, на сущность химических превращений и на материальное единство мира органических и неорганических соединений.

Субкомпетенции:

Изучив данную главу, ты сможешь:

- описать предмет органической химии;
- отличать органические вещества от неорганических;
- сформулировать основные положения теории строения органических соединений, важность этой теории и понятия «изомер», «изомерия»;
- дать определение понятиям: органическое вещество, органогенные элементы, химическая структура, углеродные цепи;
- охарактеризовать углерод по его месту в Периодической системе, распределение электронов по уровням в основном и возбужденном состояниях, формы электронных облаков s и p ;
- *объяснить явление гибридизации, образование химических связей $C-H$ и $C-C$ (простых, двойных и тройных);
- указать причины разнообразия органических соединений;
- *узнать способы определения качественного и количественного состава органических веществ;
- решать расчетные задачи на установление эмпирической и молекулярной формул органических соединений.

1.1.

Предмет органической химии.
Органические и неорганические вещества

В IX-м и X-м классах ты узнал, что кроме неорганических веществ существуют вещества, в составе которых наряду с другими элементами обязательно входит углерод. Такие вещества были названы **органическими веществами**. Именно они являются предметом изучения органической химии.

Поэтому, в середине прошлого века было выработано определение:

Органическая химия изучает соединения углерода и их превращения.

Это часто применяемое определение не всегда верно, так как существуют соединения углерода, не являющиеся органическими. К ним относятся оксиды углерода (CO и CO_2), угольная кислота (H_2CO_3) и её соли – карбонаты, карбиды металлов (Al_4C_3 , CaC_2) и др.

Сам углерод, в двух своих аллотропных формах (алмаз и графит) является неорганическим веществом. Существование минеральных веществ, имеющих в своем составе и углерод, доказывает что вышеприведённое определение только отчасти верно.

Изучение химического состава веществ, выделенных из животных или растений (муравьиная, щавелевая, лимонная и др. кислоты), показало, что они существенно отличаются от минеральных веществ (которые были уже известны или были получены еще алхимиками). Было установлено, что в состав органических веществ, кроме углерода, входят чаще всего атомы небольшого числа других элементов: **водорода, кислорода, азота, галогенов, серы и фосфора**. Эти элементы назвали **органогенными**. Среди них особо выделяется водород – он оказывается связанным с углеродом почти во всех органических веществах. Из этого можно сделать вывод, что водород в составе органических веществ играет такую же важную роль как и углерод.

В самом деле, известно огромное число органических веществ, в состав которых входит только углерод и водород и называющихся **углеводородами**. Органические соединения, содержащие кроме углерода и водорода и другие элементы, могут быть рассмотрены как производные углеводородов, получаемые при замещении одного или большего числа атомов водорода атомами других органогенных элементов. Это позволило немецкому химику К. Шорлеммеру дать в 1889 г. следующее определение органической химии:

Органическая химия – это химия углеводородов и их производных.

Это определение не отделяет органическую химию от неорганической. В то же время, разделение органической химии и неорганической основано на важном фактическом материале. Упомянем здесь только некоторые из этих фактов:

- а) многочисленность органических соединений (ок. 18 млн.);
- б) большое разнообразие органических соединений;
- в) особенные свойства органических соединений;
- г) большое практическое значение соединений углерода в развитии промышленности и экономики.



Карл Шорлеммер
(1834-1892)
Немецкий химик.
Основатель химии
углеводородов

Особые свойства органических соединений

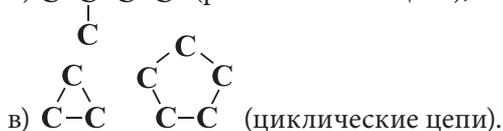
На первый взгляд, кажется неожиданным тот факт, что органические соединения, имеющие в составе лишь несколько элементов (C, H, O, N, S, Hal, P), более многочисленны, чем соединения других элементов (ок. 18 млн. против 900 тыс.). Каждый год ученые открывают около 200 тыс. новых органических соединений.

Такое большое число органических соединений существует благодаря особому свойству атомов углерода соединяться между собой, образуя цепочки или циклы из большого числа атомов. Связи между атомами при этом могут быть разных типов.

Примеры углеродных цепей:

а) $C-C-C-C$ (линейная цепь);

б) $C-C-C-C$ (разветвленная цепь);



Примеры типов связей между атомами углерода

а) $C-C-C$ (простые связи);

б) $C=C$ (двойная связь);

в) $C\equiv C$ (тройная связь).

Атомы углерода могут соединяться и с атомами органогенных элементов. Поэтому существуют соединения, называемые производными углеводородов. Они образуют различные классы органических соединений (таблица 1.1).

Таблица 1.1. Углеводороды и их производные

Тип углеводорода	Производные углеводородов (классы органических соединений)	Общая формула
Алканы Циклоалканы Алкены Алкадиены Алкины Арены	Галогенопроизводные	$R-X$ ($X=Cl, Br, I, F$)
	Спирты, фенолы	$R-OH, Ar-OH$
	Нитросоединения	$R-NO_2$
	Амины	$R-NH_2, Ar-NH_2$
	Альдегиды, кетоны	$R-CH=O, R-CO-R$
	Карбоновые кислоты	$R-COOH$
	Сложные эфиры	$R-COOR$

R, Ar – углеводородные остатки

Общие формулы показывают, что углеводороды являются базовыми соединениями, а их производные составляют все классы органических соединений. Они содержат атомы или группы атомов других органогенных элементов (функциональные группы).

Чтобы охарактеризовать органическое вещество, недостаточно указать его состав (молекулярную формулу), так как, за редким исключением, существует ряд соединений, имеющих одинаковую молекулярную формулу и отличающихся по свойствам. *Органические вещества, имеющие одинаковую молекулярную формулу, но разные свойства, называются изомерами.*

Например, известны два изомерных вещества с формулой C_2H_6O : одно жидкое – этиловый спирт, другое – газообразное – диметиловый эфир.

Изомерия является одной из причин разнообразия органических соединений. Всегда можно составить новое расположение и порядок связей атомов в молекуле, которая будет принадлежать новому органическому веществу.

Многочисленными опытами доказано, что органические и неорганические вещества подчиняются одним и тем же физическим и химическим законам. В то же время между ними имеются и существенные различия (таблица 1.2).

Таблица 1.2. Основные различия между органическими и неорганическими веществами

Органические вещества	Неорганические вещества
<ul style="list-style-type: none"> ■ Образованы ковалентными связями или имеют преимущественно ковалентный характер. ■ Лишь немногие из них растворимы в воде, и еще меньше среди них электролитов. ■ Имеют сравнительно низкие температуры плавления и кипения, большинство из них жидкие при обычной температуре. ■ Имеют плотность ≈ 1. ■ Легко разлагаются при нагревании, очень немногие выдерживают температуры выше 500°C. ■ Практически все способны гореть. ■ Реакции с их участием идут медленно, обратимо и не до конца. 	<ul style="list-style-type: none"> ■ Чаще всего образованы полярными ковалентными связями или имеют преимущественно ионный характер. ■ Большинство из них растворимы в воде и являются электролитами. ■ Имеют повышенные температуры плавления и кипения, большинство из них кристаллические. ■ Имеют различную и, как правило, высокую плотность. ■ Как правило, имеют высокую термическую устойчивость. ■ Очень немногие способны гореть. ■ Реакции неорганических веществ протекают быстро и часто необратимо.

Существенные различия свойств и реакционной способности органических и неорганических соединений сделали необходимой разработку специальных методов исследования органических соединений. Органические соединения широко применяются в промышленности и других отраслях экономики страны. Постоянно растущие запросы промышленности, агрономии, медицины, биологии и др. делают необходимым дальнейшее развитие органической химии.

Всё вышесказанное говорит о разделении химии на **неорганическую** и **органическую**.



ДЕМОНСТРАЦИОННЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

Опыт выполняется под тягой!

Горение органических соединений (спирт, парафин, целлюлоза)



Рис. 1.1. Горение некоторых органических соединений.

1. **Внеси** в 3 фарфоровые нумерованные чашки следующие вещества:
 - I. 1 мл 96%-го этилового спирта (медицинского);
 - II. небольшой (с кукурузное зерно) кусочек парафина;
 - III. несколько кусочков фильтровальной бумаги или вату.
2. **Подожги** с помощью спички содержимое чашек.
3. **Наблюдай** как горят эти вещества (цвет пламени, образование дыма).
4. После полного сгорания **исследуй** содержимое каждой чашки.
5. **Сформулируй** свои выводы.
6. **Ответь** на вопросы:
 - а) почему в чашках I и II ничего не осталось?
 - б) почему в чашке III имеется остаток от горения?

«Органическая химия является наукой обособленной настолько, что когда химик, изучавший неорганические вещества, переходит к изучению органических веществ, он вступает в область совершенно новую»

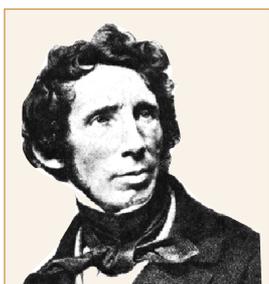
Якоб Берцелиус

История развития органической химии



Якоб Берцелиус
(1779-1848)

Знаменитый шведский химик, автор первого учебника по органической химии (1827)



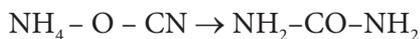
Фридрих Вёлер
(1800-1882)

Немецкий химик. Выполнил ряд выдающихся исследований в органической химии.



Исследовательская лаборатория (1820 г.).

Термин **органическая химия** ввел в 1808 году шведский химик Якоб Берцелиус. Так он назвал раздел химии, который занимался изучением веществ, образующихся в живых организмах, как растительных, так и животных, и названных поэтому органическими веществами. Органические вещества отличались от неорганических, выделяемых из различных минералов. В то время была широко распространена виталистическая теория, согласно которой органические соединения могут образовываться только в живых организмах под действием особой, так называемой „жизненной силы“. Многие видные ученые того времени были сторонниками этой теории. Считалось, что органические соединения невозможно синтезировать из неорганических веществ вне живого организма, в условиях лаборатории. Виталистическая теория оказала отрицательное влияние на развитие органической химии, удерживая химиков от попыток синтезировать органические вещества в лаборатории. Первый удар по виталистической теории нанесли знаменитые опыты немецкого химика Ф. Вёлера. В 1828 году он обнаружил, что при выпаривании при 100°C водного раствора неорганической соли – цианата аммония, получается органическое вещество – мочевина:



Цианат аммония Мочевина

Синтез мочевины, показал возможность получения искусственных органических соединений, ознаменовал начало новой эпохи в химии, эпохи органического синтеза. Он послужил толчком к новым открытиям в этой области, из которых упомянем следующие:

- синтез анилина русским химиком Н.Н. Зининым в 1842 г.;
- синтез уксусной кислоты немецким химиком Г. Кольбе в 1845 г.;
- синтез жиров и этилового спирта французским химиком М. Бертло в 1854 г. и им же в 1857 г. – метилового спирта, и в 1862 г. – ацетилена;
- синтез углеводов русским химиком А.М. Бутлеровым в 1861 г.

После этих открытий органическая химия начала бурно развиваться и ее достижения показали, что законы химии справедливы не только для неорганических веществ, но и для органических.

Знаешь ли ты, что ...

Синтез органических соединений развивается очень быстро: в 1880 г. их число составляло 12 000; в 1910 г. – 150 000; в 1940 г. – 500 000; в 1980 г. – свыше 4,5 миллионов, а в 2014 г. – около 18 миллионов соединений.

Источники органического вещества на Земле

Из курсов биологии и неорганической химии ты узнал о круговороте углерода в природе, в ходе которого образуются и расходуются органические вещества. В процессах окисления, к которым относится и дыхание животных, органические вещества претерпевают ряд превращений, конечными продуктами которых являются оксид углерода (IV) и вода.

В зеленых частях растений, в присутствии воды и под действием солнечного света, оксид углерода (IV) преобразуется в необходимые растениям органические вещества (углеводы, белки, жиры). Одним из продуктов при этом является газообразный кислород, который растения выделяют в окружающий воздух. Этот процесс называется *фотосинтезом* и упрощенно его можно записать следующим образом:



В действительности процесс фотосинтеза протекает намного сложнее. Он регулируется особыми белками – ферментами. Его главным катализатором является хлорофилл – зеленый пигмент растений.

Главную часть синтезированных соединений растения используют для своего роста и развития. Этими растениями в дальнейшем питаются животные. В животном организме органические вещества растений перерабатываются в другие вещества, нужные животному для жизни и развития. Часть органических соединений, полученных с пищей, в животном организме расходуется как строительный материал для новых клеток, другая часть окисляется (с выделением энергии) до оксида углерода (IV) и воды, которые животное выделяет в окружающую среду. Так замыкается цикл превращений соединений углерода (рис. 1.2).

Кроме тех органических соединений, которые вырабатываются в процессе фотосинтеза, люди используют также различные органические полезные ископаемые: уголь, нефть и природные газы. В большинстве случаев они являются продуктами биохимических или химических превращений останков растений и животных, живших на Земле сотни миллионов лет назад.

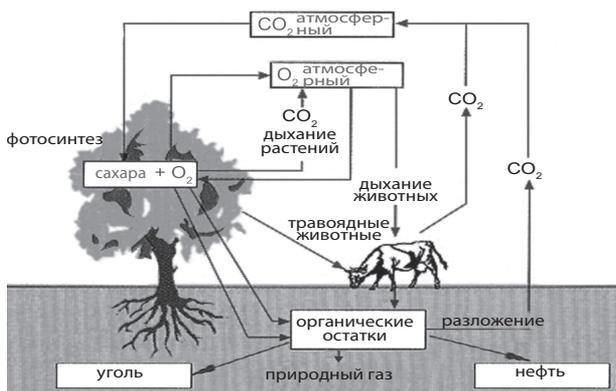


Рис. 1.2. Круговорот углерода в природе и образование органического вещества.

В настоящее время число синтетических органических соединений (лекарства, каучуки, красители, пластмассы, взрывчатые вещества и др.) намного превышает число соединений, выделяемых из природных источников.

Органические вещества, выделяемые из природных источников, называются **природными соединениями**, а получаемые путем синтеза – **синтетическими**.

Современная органическая химия изучает как природные, так и синтетические вещества – их строение, пути получения, свойства, а также возможности их практического применения.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. **Укажи** предмет органической химии.
2. **Назови** и охарактеризуй органогенные элементы по их месту в Периодической таблице.
3. **Выбери** органические соединения из следующих веществ:
а) CO_2 ; б) CH_4 ; в) $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$; г) CH_3Cl ; д) CaC_2 ;
е) CH_3OCH_3 ; ж) HCOOH ; з) H_2CO_3 ; и) Al_4C_3 ; к) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.
4. **Дай определение** понятию «органическая химия», сформулированному Я. Берцелиусом.
5. **Объясни:**
а) в чем причина большого разнообразия органических соединений;
б) первоначальное значение термина «органическая химия»;
в) сущность виталистической теории;
г) какая реакция положила начало новой эре в развитии органической химии.
6. **Назови** авторов и их открытия, опровергнувших виталистическую теорию.
7. **Заполни** свободные места:
А. Углеводороды образованы двумя элементами
Б. Число органических соединений очень благодаря особым свойствам атомов элемента
В. Валентность углерода в органических соединениях равна
Г. Химические элементы, чаще всего входящие в состав органических веществ, называются
8. **Назови** источники органических веществ на Земле.
9. **Укажи**, чем отличаются природные соединения от синтетических. Приведи примеры.
10. **Объясни**, почему молекулярные формулы недостаточны для характеристики органического вещества.
11. **Составь** эссе о круговороте углерода в природе.

Работа в группе Заполните таблицу, показывающую отличия органических веществ от неорганических (каждый ученик приводит конкретный пример различия).

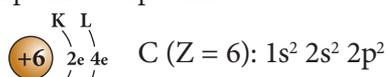
Характеристики	Соединения	
	органические	неорганические
1. Число известных соединений (причина)		
2. Химический состав (виды атомов)		
3. Кратность связей (простые, двойные, тройные)		
4. Типы химических связей		
5. Агрегатное состояние, летучесть, воспламеняемость		
6. Термическая устойчивость (горение)		
7. Растворимость в воде		
8. Существование изомерии		

1.2.

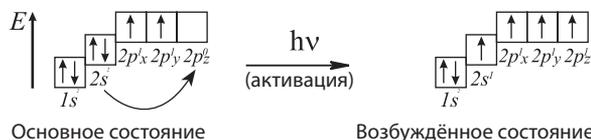
Характеристики химических связей
в органических соединениях

Ты уже знаешь, что органических соединений очень много, и что причина этого – особые свойства атомов углерода. Для того, чтобы лучше разобраться в этом, рассмотрим повнимательнее строение атома углерода.

Углерод в Периодической системе занимает место под номером 6. Его атом содержит 6 электронов и в основном (невозбуждённом) состоянии имеет следующее электронное строение:



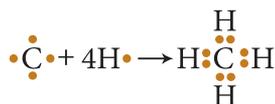
Таким образом, атом углерода на первом уровне (s) имеет два электрона, на втором – два электрона s и два электрона p .



Имея по одному электрону на двух подуровнях $2p$, он должен был бы быть двухвалентным. Однако во всех органических соединениях углерод четырёхвалентен. Это объясняется тем, что из-за близости энергий подуровней $2s$ и $2p$ один из электронов подуровня $2s$, получив небольшую порцию энергии, переходит на свободную орбиталь подуровня $2p$ ($2p_z$). Так образуется возбуждённое состояние атома углерода (C^*), имеющее следующее электронное строение:



В результате перераспределения электронов по подуровням в возбуждённом атоме углерода появляется четыре электрона, способных образовать четыре пары с электронами других атомов. Так атом углерода приобретает конфигурацию с 8 электронами.



*Если изобразить четыре валентных электрона в виде орбиталей в возбуждённом атоме углерода, то получится одна сферическая (s) орбиталь и 3 гантелеобразных (p) симметричных взаимно перпендикулярных орбитали p_x, p_y, p_z .

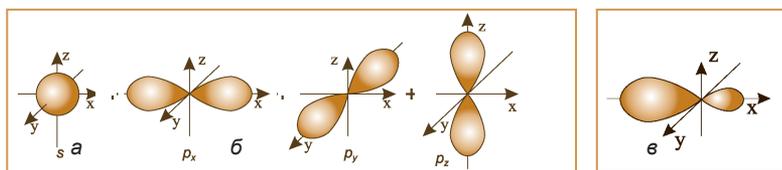


Рис. 1.3. Формы орбиталей: а – орбиталь s ; б – орбитали p (p_x, p_y, p_z); в – гибридная орбиталь.

Нетрудно понять, что различные по форме орбитали (s и p) при взаимодействии с орбиталями других атомов должны образовывать химические связи, отличающиеся по свойствам. Однако, экспериментально было установлено, что

четыре образовавшиеся связи атома углерода идентичны по прочности и длине. Это говорит об идентичности тех орбиталей в атоме C^* , которые образуют связи. Для объяснения идентичности связей атома углерода американский химик Лайнус Полинг (Linus Pauling) ввел представление о гибридизации орбиталей.

Согласно теории гибридизации, орбитали различной энергии и симметрии (формы) могут взаимодействовать между собой, изменяя свою форму и взаимное расположение и становясь одинаковыми по энергии и форме. Такие орбитали называются *гибридными*, а их образование – *гибридизацией*.

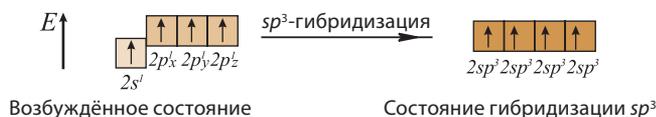
Взаимодействие атомных орбиталей, приводящее к их эквивалентности по форме и энергии, называется гибридизацией.

Представление о гибридизации орбиталей призвано объяснить свойства химических связей. Считается что в свободных атомах гибридизация не происходит.

Гибридные орбитали способны к более сильному взаимодействию с другими орбиталями, поэтому химическая связь, образованная ими, прочнее связи, образованной электронами негибридных орбиталей (s или p). Гибридизация происходит тогда, когда в образовании связи участвуют электроны различных типов (например, s и p), при этом число гибридных орбиталей всегда равно числу исходных негибридных орбиталей.

sp^3 - Гибридизация

В атоме углерода, находящемся в состоянии sp^3 -гибридизации, четыре валентных электрона ($2s^1 2p^3$) расположены на четырех sp^3 -гибридных орбиталях одинаковой формы и энергии:



Оси sp^3 -гибридных орбиталей направлены к вершинам тетраэдра, в центре которого находится атом углерода (рис. 1.4).

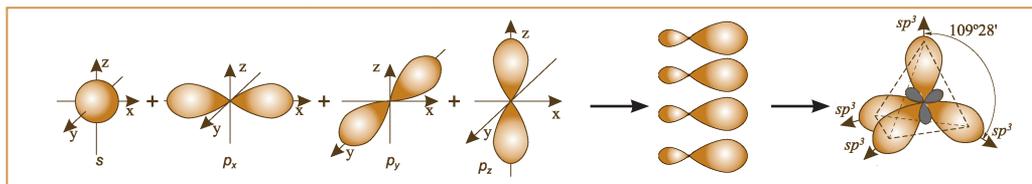
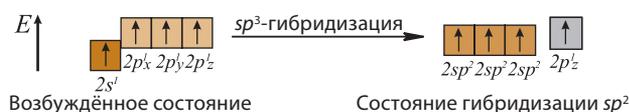


Рис. 1.4. Образование sp^3 -гибридных орбиталей.

Атом углерода в состоянии sp^3 -гибридизации находится в соединениях с простыми связями (алканы, галогенопроизводные и др.).

sp^2 -Гибридизация

В атоме углерода в состоянии sp^2 -гибридизации одна $2s$ -орбиталь взаимодействует с двумя $2p$ -орбиталями ($2p_x$ и $2p_y$), образуя три одинаковые sp^2 -гибридные орбитали. Их энергия больше, чем у s -орбитали, и меньше, чем у оставшейся негибридизованной $2p_z$ -орбитали.



В отличие от sp^3 -орбиталей, оси трех sp^2 -орбиталей находятся в одной плоскости, под углами 120° . В этом состоянии атом углерода имеет три одноэлектронных sp^2 -орбитали, которыми он образует три простые σ -связи, и одну одноэлектронную негибризованную орбиталь, ось которой перпендикулярна плоскости осей sp^2 -орбиталей (рис. 1.5).

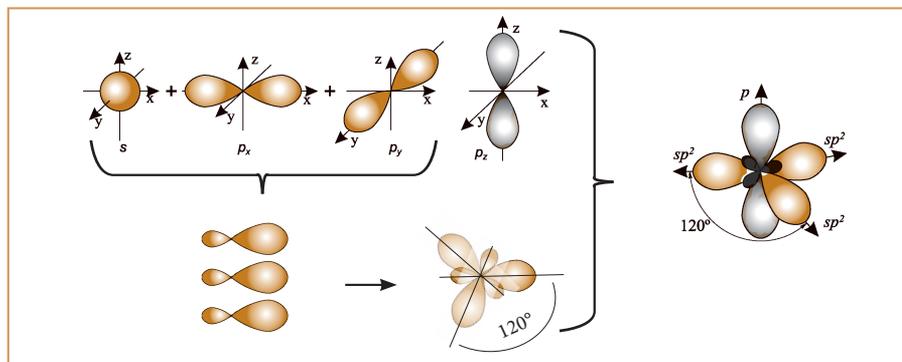
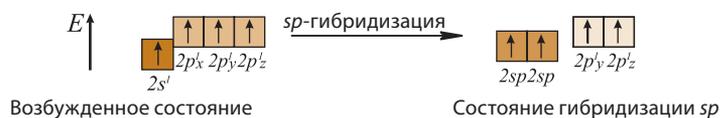


Рис. 1.5. Образование sp^2 -гибридных орбиталей.

Атом углерода в состоянии sp^2 -гибридизации находится в соединениях с двойными связями и в свободных радикалах.

sp-Гибридизация

В атоме углерода, в состоянии sp -гибридизации, одна $2s$ -орбиталь взаимодействует с одной $2p$ -орбиталью ($2p_x$), образуя две одинаковые sp -гибридные одноэлектронные орбитали, которыми он образует две простые σ -связи, и две одноэлектронные негибризованные орбитали.



sp -Гибридные орбитали находятся на одной линии и заняты каждая одним π -электроном, в то время как негибризованные $2p$ -орбитали находятся на осях, перпендикулярных оси sp -орбитали (рис. 1.6).

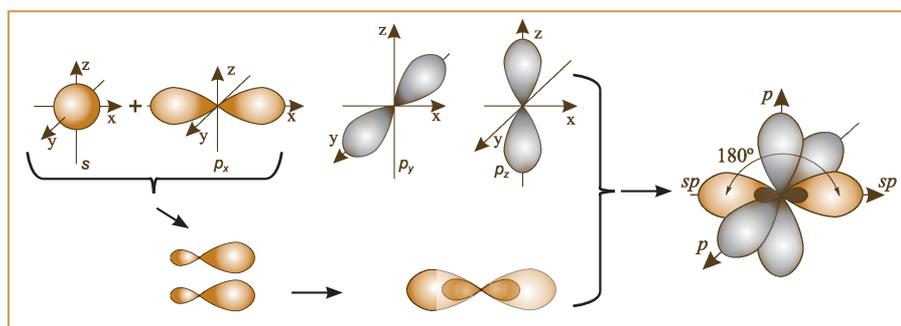


Рис. 1.6. Образование sp -гибридных орбиталей.

sp -Гибридные атомы углерода находятся в молекулах с тройными связями (алкины).

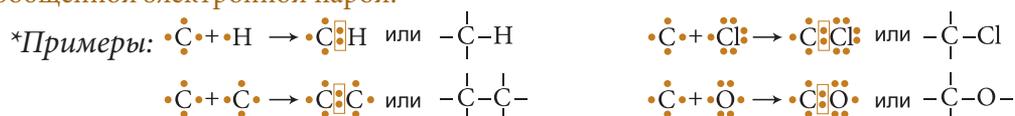
Ковалентная связь в органических соединениях

Ты уже знаешь, что в молекулах органических веществ атомы органогенных элементов соединены между собой ковалентными связями.

Образование ковалентных связей может быть описано как через образование обобщённых электронных пар, так и с помощью метода электронных орбиталей.

Ковалентная связь – это связь между атомами за счет образования обобщённых электронных пар или, иными словами, за счет взаимодействия атомных орбиталей.

Простой связью называется такая связь, которая обеспечивается одной обобщённой электронной парой.

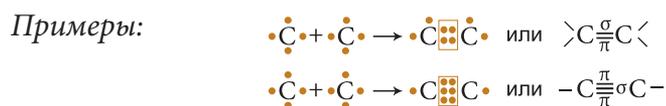


В то же время, образование ковалентной связи можно описать, применяя представления о взаимодействии атомных орбиталей связывающихся атомов. Это взаимодействие приводит к слиянию атомных орбиталей и образованию новой орбитали, общей для обоих атомов, в которой электронная плотность выше, чем в исходных орбиталях.

Установлено, что чем больше электронная плотность в образовавшейся орбитали, тем более прочной оказывается химическая связь. Характер взаимодействия орбиталей зависит от их формы и взаимного расположения. Связь наиболее прочна в том случае, когда место наибольшей электронной плотности находится на линии, соединяющей ядра атомов. В этом случае говорят об образовании σ -связи (сигма) (рис. 1.7).

Связь между атомами может быть обеспечена двумя или тремя обобщёнными электронными парами. Такие связи называются кратными.

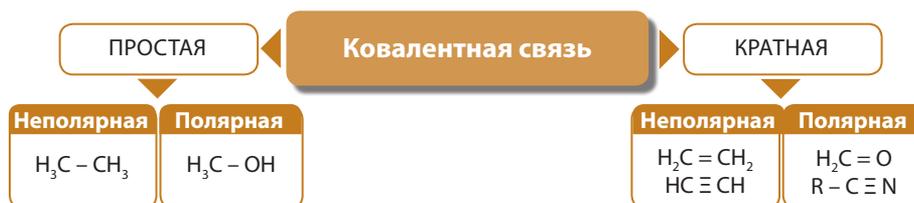
Ковалентные связи называются кратными, если они образованы двумя или тремя обобщёнными электронными парами.



Место наибольшей электронной плотности может находиться вне линии, соединяющей ядра атомов (например, в этилене или ацетилене). В этом случае говорят об образовании π -связи (пи) (рис. 1.8, 1.9).

В случае молекул, состоящих из атомов различных элементов, электронные пары смещены в сторону атома с большей электроотрицательностью. Такие связи называются полярными ковалентными связями.

Схема 1.1. Типы ковалентных связей в органических соединениях



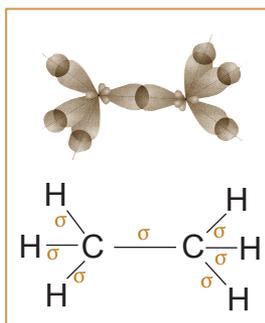


Рис. 1.7. Взаимодействие орбиталей и образование σ -связей (C–C) и σ -связей (C–H) в молекуле этана.

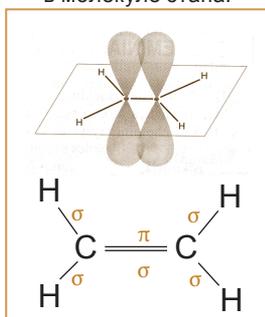


Рис. 1.8. Взаимодействие p-орбиталей и образование π -связей в молекуле этилена.

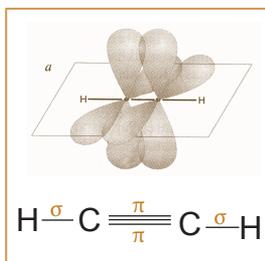


Рис. 1.9. Взаимодействие p-орбиталей и образование π -связей в молекуле ацетилена.

*Образование σ - и π -связей в углеводородах

В молекуле этана (C_2H_6) между атомами углерода (C–C) и между атомами углерода и водорода (C–H) имеются только σ -связи (рис. 1.7).

Связи, в которых место наибольшей электронной плотности лежит на линии, соединяющей ядра атомов, называются σ -связями.

В молекуле этилена (C_2H_4) каждый атом углерода имеет по три sp^2 -гибридные орбитали, которые, взаимодействуя с орбиталями соседних атомов, образуют одну σ -связь (C–C) и две σ -связи (C–H). Негибридные орбитали параллельны друг другу и перпендикулярны плоскости σ -связей. Они взаимодействуют между собой, образуя другой тип связи – π -связь (рис. 1.8).

В результате между атомами углерода образуется двойная связь (C=C), состоящая из одной простой (σ) и одной π связи. Все связи между атомами углерода и водорода (C–H) являются σ -связями.

В молекуле ацетилена (C_2H_2) каждый атом углерода имеет по две sp -гибридные орбитали, которые, взаимодействуя с орбиталями соседних атомов, образуют одну σ -связь (C–C) и одну σ -связь (C–H). Негибридные орбитали перпендикулярны друг другу и линии σ -связей. Они взаимодействуют между собой, образуя две π -связи (рис. 1.9).

Таким образом, в молекуле ацетилена между атомами углерода образуется тройная связь (C≡C), состоящая из одной простой (σ) и двух π -связей.

Связи, которые образуются при взаимодействии p-орбиталей вне линии, соединяющей ядра атомов, называются π -связями.

Некоторые характеристики ковалентных связей между атомами углерода представлены в таблице 1.3.

Органические соединения, содержащие в молекулах только простые (одиночные) связи, называются насыщенными соединениями. Соединения, содержащие в молекулах двойные или тройные связи между атомами углерода, называются ненасыщенными соединениями.

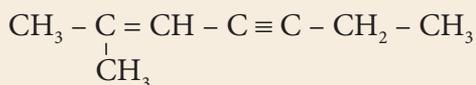
Повтори и закрепи свои знания

Таблица* 1.3. Характеристики ковалентных связей между атомами углерода

Связь	Тип связи	Длина, нм	Тип гибридизации	Взаимное расположение	Угол между орбиталями
C–C	простая	0,154	sp^3	тетраэдрическое	$109^\circ 28'$
C=C	двойная	0,134	sp^2	планарное	120°
C≡C	тройная	0,120	sp	линейное	180°

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

- Дай определение понятиям:
 - *гибридная орбиталь;
 - ковалентная связь;
 - полярная и неполярная ковалентная связь.
- *Объясни:**
 - сколько гибридных орбиталей у атома углерода в состоянии sp^3 -гибридизации? Нарисуй форму гибридной орбитали.
 - как расположены гибридные орбитали атома углерода при sp^2 -гибридизации? Нарисуй форму негибридизованной орбитали. Каково пространственное расположение негибридизованной орбитали относительно гибридных орбиталей? Какие орбитали и в каком количестве участвуют в sp -гибридизации? Как расположены гибридные орбитали атома углерода в состоянии sp -гибридизации?
 - связи какого типа (σ или π) образуются: при взаимодействии: 1) двух s -орбиталей; 2) двух p -орбиталей; 3) одной s -орбитали и одной p -орбитали?
- *Обоснуй:**
 - различную прочность σ и π -связей, исходя из способа взаимодействия орбиталей при образовании этих связей;
 - свойства ковалентных связей.
- * Укажи** тип гибридизации каждого атома углерода в молекуле:



- *Сформулируй** выводы о взаимосвязях между длиной, энергией и кратностью связей углерод-углерод, пользуясь нижеприведенной схемой:

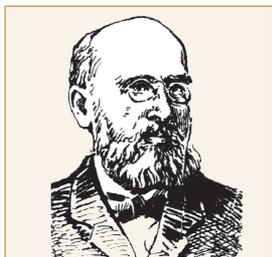
КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗЬ		
Длина связи, нм	Кратность	Энергия связи, кДж/моль
0,154	C-C простая (σ)	347
0,134	C=C двойная ($\sigma\pi$)	607
0,120	C \equiv C тройная ($\pi\sigma\pi$)	803

- Отметь** истинность или ложность каждого утверждения (в соответствующей клетке напиши букву **И** (истинно) или **Л** (ложно)):

	И	Л
А. *При sp^3 -гибридизации образуются 4 гибридные орбитали одинаковой энергии, направленные к вершинам тетраэдра и имеющие углы между осями $109^\circ 28'$.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Б. *При взаимодействии гибридных орбиталей образуются только простые σ -связи.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
В. В органических соединениях между атомами углерода существуют только ионные связи.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Г. В молекулах органических соединений имеются только σ -связи.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

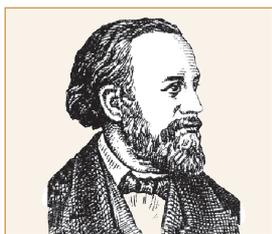
1.3.

Теория химического строения органических соединений



А.М. Бутлеров
(1828-1886)

Русский химик, автор теории химического строения органических соединений. Предсказал и изучил изомеры многих органических соединений.



Э. Фрэнкленд
(1825-1899)

Английский химик-органик. Ввел понятие о способности элементов к насыщению (1852), впоследствии – создал учение о валентности.

Предпосылки разработки теории химического строения

В начале XIX-го века назрела необходимость создания теории, которая могла бы объяснить, почему:

- именно углерод и водород могут образовывать такое большое число соединений, называемых углеводородами?
- органические соединения более многочисленны, чем неорганические?
- углерод показывает переменную валентность, и какова же, всё-таки, валентность углерода в органических соединениях?
- существуют органические соединения с одинаковым составом и молекулярной массой, но с различными свойствами (впоследствии названные Берцелиусом изомерами)?

Одной из предпосылок создания теории химического строения стала формулировка понятия о связывании атомов в молекуле.

В XIX веке жили и трудились многие видные ученые, из которых упомянем Ф. Кекуле (Friedrich August Kekule), Э. Франкленда (Edward Frankland) и Г. Кольбе (Hermann Kolbe), и, особенно, Александра Михайловича Бутлерова, которые обобщили и научно интерпретировали открытия, сделанные до 1860 года. Благодаря их усилиям в органическую химию было введено понятие о химическом строении, которое есть не что иное, как способ соединения атомов в молекуле.

В 1861 году А.М. Бутлеров впервые сформулировал положения этой теории (схема 1.2).

Схема 1.2. Основные положения теории химического строения

Атомы в молекуле соединены, в соответствии с их валентностью, в определенном порядке, называемом **химическим строением**.

Основные положения теории химического строения органических соединений

Свойства вещества определяются не только его составом, но и химическим строением его молекул.

Одному и тому же качественному и количественному составу могут соответствовать несколько формул химического строения, этим объясняется **явление изомерии**.

Атомы в молекуле взаимно влияют друг на друга и поэтому их реакционная способность зависит не только от их природы, но и от природы связанных с ними атомов.

Попробуем разобраться в этих положениях. В качестве примера возьмем углеводороды, изученные в 9-м классе. Рассмотрим порядок связи атомов в молекуле самого простого углеводорода – метана (CH_4). Обозначив валентности элементов чёрточками, мы сможем изобразить порядок связи атомов в молекуле метана единственным образом – как на *рис. 1.10, а*.

Значение теории химического строения

Теория химического строения, созданная А.М. Бутлеровым, – одно из величайших достижений науки XIX века. Она является основой современной органической химии и в то же время источником ее будущего развития. Как раньше, так и теперь она дает возможность:

- 1) устанавливать структуру молекул органических соединений;
- 2) объяснять многообразие органических соединений;
- 3) объяснять свойства веществ и их зависимость от структуры молекул;
- 4) теоретически предсказывать существование новых соединений и находить пути их синтеза.

Понятие о химическом строении постоянно развивается. Одним из результатов его развития было создание стереохимии – науки о пространственном строении молекул.

Современные методы исследования вещества позволяют определять углы между связями, а также расстояния между атомами в молекулах.

Одним из важнейших этапов в развитии теории химического строения стала разработка электронной теории химической связи.

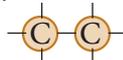
Углеродные цепи

Одной из особенностей атомов углерода является их способность соединяться между собой различными способами, образуя цепочки разных видов.

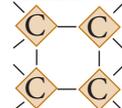
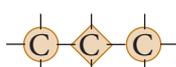
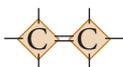
Совокупность атомов углерода, связанных ковалентными связями, называется углеродной цепью.

Атомы углерода, находящиеся в разных местах цепочек, отличаются друг от друга по своим свойствам из-за того, что атом углерода может быть связан с различным числом других атомов углерода и в зависимости от этого числа он может называться по-разному¹.

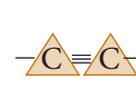
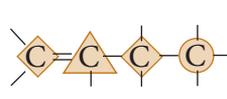
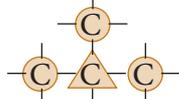
1) Атом углерода в состоянии sp^3 -гибридизации, связанный только с одним другим атомом углерода, называется *первичным*;



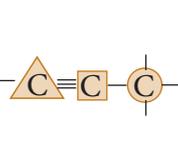
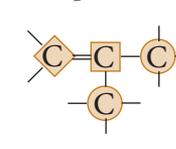
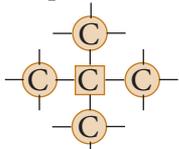
2) Атом углерода в состоянии sp^3 -гибридизации, связанный только с двумя другими атомами углерода, называется *вторичным*;



3) Атом углерода в состоянии sp^3 -гибридизации, связанный только с тремя другими атомами углерода, называется *третичным*;



4) Атом углерода в состоянии sp^3 -гибридизации, связанный с четырьмя другими атомами углерода, называется *четвертичным*.



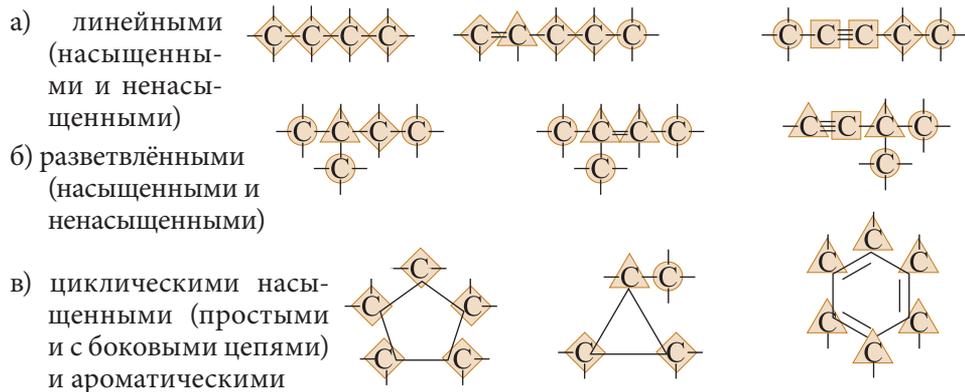
¹ В приведённых примерах типы атомов углерода – первичный, вторичный, третичный и четвертичный – выделены соответственно: кружком, ромбом, треугольником, квадратом.

Особое свойство атомов углерода связываться между собой в длинные цепи и циклы делает возможным существование огромного числа органических соединений.

Углеродные цепи, в которых атом углерода связаны только простыми σ -связями, называются **насыщенными**.

Углеродные цепи, в которых имеются атомы углерода, связанные двойными ($\sigma\pi$) или тройными ($\sigma\pi\pi$) связями, называются **ненасыщенными**.

В зависимости от способа соединения атомов углеродные цепи могут быть:



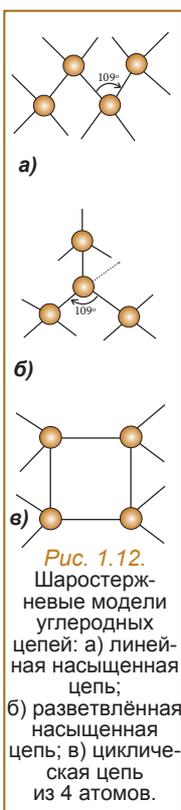
Эти типы углеродных цепей позволяют разделить органические соединения на два больших класса: **ациклические соединения** и **циклические соединения**.

Известны органические вещества, в которых атомы углерода образуют цепи различной длины – от двух атомов углерода до десятков тысяч.

Повтори и закрепи свои знания



Напиши по одному примеру для каждого типа цепи. Укажи природу каждого атома углерода.



Работа в группе Каждый ученик собирает одну из цепей по указанию учителя.

Моделирование углеродных цепей.

1. *Моделирование линейной насыщенной цепи из 4 атомов углерода:*
 - а) **изготовь** из пластилина четыре шарика одного цвета и размера. Это будут атомы углерода;
 - б) **соедини** эти шарики тремя палочками (спичками) под углом около 109° в форме зигзага;
 - в) **вставь** в концевые шарики по три палочки под углами около 109° , так, чтобы они с четвёртой образовали оси тетраэдра;
 - г) **вставь** в оставшиеся шарики 2 и 3 по две палочки под углами около 109° (рис 1.12,а);
 - д) **проверь** возможность вращения атомов углерода вокруг простых связей.
2. *Моделирование разветвлённой цепи из 4 атомов углерода:*
 - а) **изготовь** из пластилина четыре шарика одного цвета и размера;
 - б) **соедини** три шарика двумя палочками под углом около 109° ;
 - в) **вставь** в центральный шарик палочку, имеющую на другом конце четвёртый шарик (рис 1.12,б).
3. *Моделирование циклической цепи из 4 атомов углерода:*
 - а) **изготовь** из пластилина четыре шарика и приготовь 12 палочек;
 - б) **соедини** эти шарики четырьмя палочками в форме цикла;
 - в) **вставь** в каждый шарик по две палочки, которые будут обозначать свободные валентности атомов углерода (рис 1.12,в).

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. **Перечисли** предпосылки создания теории химического строения органических соединений.
2. **Выбери** правильный ответ на вопрос:
Сколько веществ представлено следующими структурными формулами?
 а) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$; б) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-CH}_3 \end{array}$; в) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$;
 г) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{-C-CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$; д) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H-C-C-C-H} \\ | \quad | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$; е) $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{H-C-C-H} \\ | \quad | \\ \text{H-C-H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$.
А. 2; В. 3; С. 4; D. 5.
3. **Предложи** для соединения с формулой C_5H_{10} :
а) ненасыщенную цепь; б) насыщенную цепь (какую форму она будет иметь?).
- 4.* **Укажи** типы атомов углерода в следующей структуре:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\ | \quad \quad | \\ \text{CH}_3\text{-C-CH}_2\text{-CH-CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
- 5.* **Изобрази** строение цепи, содержащей:
а) четыре первичных атома углерода, два третичных, один вторичный и один четвертичный;
б) пять вторичных атома углерода, один третичный и один первичный.

1.4.*

Состав органических соединений

ДОПОЛНЕНИЕ

*Выделение и очистка органических веществ

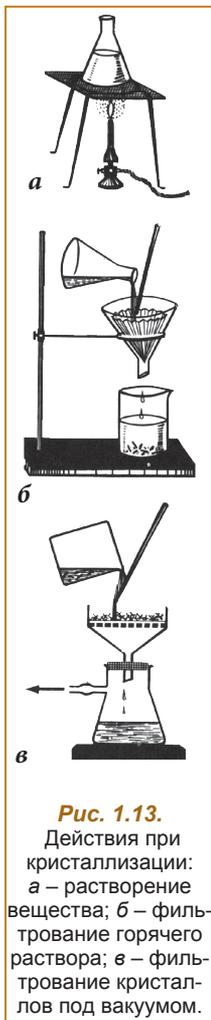


Рис. 1.13.
Действия при кристаллизации:
а – растворение вещества; б – фильтрование горячего раствора; в – фильтрование кристаллов под вакуумом.

Изучение органического вещества начинают с установления его состава. Однако, перед этим нужно удалить из вещества все примеси для того, чтобы вещество стало химически чистым, состояло из молекул одного типа. С этой целью вещество подвергают очистке.

Выделение и очистку органических веществ можно проводить различными методами. В лабораторной практике чаще всего применяют следующие: перекристаллизацию, возгонку, перегонку и экстракцию.

Перекристаллизацию применяют для выделения и очистки твёрдых веществ. Она основана на различной растворимости компонентов смеси в каком-либо растворителе при температуре его кипения. Из полученного насыщенного раствора при охлаждении выкристалливывается чистое вещество. Кристаллы отделяют от раствора фильтрованием при пониженном давлении (рис. 1.13).

Возгонка основана на явлении сублимации – свойстве некоторых твёрдых веществ при нагревании переходить в газообразное состояние минуя жидкое. Пары вещества при охлаждении конденсируются, образуя кристаллы более чистые, чем исходное вещество (рис. 1.14).

Экстракция применяется для разделения жидких или твёрдых веществ в тех случаях, когда компоненты смеси сильно отличаются по растворимости в каком-либо растворителе. Её осуществляют с помощью делительных воронок (рис. 1.15).

Перегонка применяется для разделения, как правило, жидких смесей веществ, имеющих различные температуры кипения. Установка для перегонки показана на рис. 1.16.

Степень чистоты органических веществ определяют путем измерения некоторых их характеристик, называемых **физическими константами**. К ним относятся **температура плавления, температура кипения, показатель преломления** и др. Значения этих констант для различных веществ приведены в химических справочниках.



Рис. 1.14.
Приборы для возгонки.

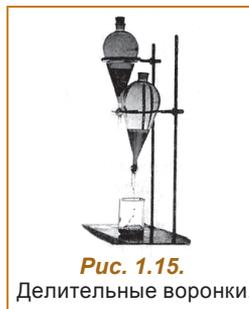


Рис. 1.15.
Делительные воронки.



Рис. 1.16.
Установка для перегонки.

Эмпирическая (простейшая) формула. Молекулярная (реальная) формула

Эмпирическая формула показывает природу элементов, присутствующих в веществе, и самое простое соотношение чисел атомов элементов в его молекуле.

Примеры: CH ; CH_2O ; CHCl .

Существует много веществ, имеющих одинаковую эмпирическую формулу (Э. ф.). Поэтому её нельзя применять как характеристику физических и химических свойств вещества. Для этого служит молекулярная формула (М. ф.).

Молекулярная (реальная) формула показывает природу атомов и их реальное число в молекуле вещества.

Она может быть идентичной эмпирической формуле или быть в целое число раз кратной ей, то есть $M. ф. = (\text{Э. ф.})_n$. Молекулярную формулу иногда называют грунто-формулой.

Примеры: $(\text{CH}_2\text{O})_6$; $(\text{CH}_2\text{O})_2$; $(\text{CH}_2)_5$.

Для установления молекулярной формулы кроме эмпирической формулы нужно знать молекулярную массу вещества, потому, что $n = \frac{M_r(\text{М. ф.})}{M_r(\text{Э. ф.})}$.

Молекулярную массу чаще всего указывают в условии задачи или определяют экспериментально.

I. Установление эмпирической и молекулярной формул по массовым долям элементов в веществе.

Задача 1

Количественным элементным анализом установлено, что органическое вещество содержит 52,17% С, 13,05% Н и 34,78% О. Молекулярная масса вещества равна 46. Установите эмпирическую и молекулярную формулы вещества.

Дано:

$$\omega(\text{C}) = 52,17\%$$

$$\omega(\text{H}) = 13,05\%$$

$$\omega(\text{O}) = 34,78\%$$

$$M(\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z) = 46 \text{ г/моль}$$

$$\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z - ?$$

Решение:

1. Обозначим через x , y , z числа атомов в молекуле вещества $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$.

2. Определим x , y , z делением масс элементов на соответствующие атомные массы (для удобства будем считать массу пробы вещества равной 100 г, тогда массы элементов будут равны их массовым долям).

$$\text{Пример: } m(\text{C}) = \frac{\omega(\text{C})\% \cdot 100}{100\%} \rightarrow m(\text{C}) = \omega(\text{C})$$

$$\text{Отсюда, } x:y:z = \frac{m(\text{C})}{M(\text{C})} : \frac{m(\text{H})}{M(\text{H})} : \frac{m(\text{O})}{M(\text{O})} = \frac{52,17 \text{ г}}{12 \text{ г/моль}} : \frac{13,05 \text{ г}}{1 \text{ г/моль}} : \frac{34,78 \text{ г}}{16 \text{ г/моль}} = 4,35 : 13,05 : 2,17$$

3. Разделим каждую величину на наименьшую из них, т. е. на 2,17.

$$\text{Получим: } x : y : z = 2 : 6 : 1$$

4. Запишем простейшую формулу: $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (эмпирическая формула).

5. Вычислим молекулярную массу вещества по найденной эмпирической формуле:

$$M_r(\text{Э. ф.}) \text{C}_2\text{H}_6\text{O} = 2 \cdot 12 + 6 \cdot 1 + 1 \cdot 16 = 46 \quad M = 46 \text{ г/моль}$$

6. Сравним это значение с экспериментальным значением молекулярной массы. Можем сделать вывод, что эмпирическая формула $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ в то же время является и молекулярной формулой вещества, так как множитель „ n ” равен 1.

II. Установление эмпирической и молекулярной формул по отношению масс элементов в веществе.

Задача 2

В молекуле органического вещества массы углерода и водорода относятся как 6:1. Молярная масса вещества равна 56 г/моль. Установите эмпирическую и молекулярную формулы вещества.

Дано:

$$m(\text{C}) : m(\text{H}) = 6 : 1$$

$$M = 56 \text{ г/моль}$$

C_xH_y - ?

Решение:

1. Обозначим через x и y числа атомов в молекуле вещества C_xH_y .

2. Вычислим эмпирическую формулу по отношению масс:

$$x : y = \frac{m(\text{C})}{M(\text{C})} : \frac{m(\text{H})}{M(\text{H})} = \frac{6}{12} : \frac{1}{1} = 0,5 : 1 = 1 : 2$$

Значит, эмпирическая формула – CH_2 , а молекулярная – $(\text{CH}_2)_n$; $M_r(\text{CH}_2) = (12 + 2) = 14$.

3. Определим множитель n из соотношения $n = \frac{M_r(\text{М.ф.})}{M_r(\text{Э.ф.})} = \frac{56}{14} = 4$.

Значит, молекулярная формула: $(\text{CH}_2)_4 = \text{C}_4\text{H}_8$.

Ответ: молекулярная формула вещества C_4H_8 .

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

- Опиши с помощью химических реакций принципы, на которых основан качественный элементный анализ вещества, состоящего из С, Н, Cl.
- Объясни:
 - почему определение молекулярной формулы недостаточно для установления структуры вещества;
 - как зависят свойства вещества от его химического строения.
- Определи эмпирические формулы органических веществ, для которых:
 - $\omega(\text{C}) = 82,77\%$; $\omega(\text{H}) = 17,24\%$;
 - $\omega(\text{C}) = 94,28\%$; $\omega(\text{H}) = 5,62\%$;
 - $\omega(\text{C}) = 32,00\%$; $\omega(\text{H}) = 6,66\%$; $\omega(\text{N}) = 18,67\%$; $\omega(\text{O}) = 42,66\%$;
 - $\omega(\text{C}) = 24,75\%$; $\omega(\text{H}) = 2,06\%$; $\omega(\text{Cl}) = 73,2\%$.
- Органическое вещество имеет состав: $\omega(\text{C}) = 68,2\%$; $\omega(\text{H}) = 13,6\%$; $\omega(\text{O}) = 18,2\%$. Молекулярная масса вещества равна 88. Определите его эмпирическую и молекулярную формулы. (О.: $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$)
- Органическое вещество имеет состав: 82,7% С; 17,3% Н. Молекулярная масса вещества равна 58. Определите его молекулярную формулу. (О.: C_4H_{10})
- Элементным анализом установлен состав органического вещества: С – 42,85%; Н – 2,38% и N – 16,66%.
 - установите эмпирическую формулу;
 - найдите молекулярную формулу вещества (значение n равно 2).
- Установите молекулярную формулу органического вещества состава 40,6% С, 8,47% Н, 23,73% N и молекулярная масса которого равна 59. Составьте возможные структурные формулы вещества, если известно, что оно имеет двойную связь между атомами углерода и кислорода. (О.: $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$)
- Определите эмпирическую формулу вещества, в котором отношение масс элементов равно:
 - С:Н:N = 6:2:7;
 - С:Н:O = 6:1:8;
 - С:Н:N:O = 18:1:7:16.

1.5.

Расчётные задачи на установление состава органических веществ

I. Расчеты на основе связи между относительной плотностью газов и их относительной молекулярной массой.

Вспомни!

Относительная плотность газов (D) показывает во сколько раз относительная молекулярная масса одного газа (Mr_1) больше относительной молекулярной массы другого газа (Mr_2).

$$D = \frac{Mr_1}{Mr_2}; \quad D_{(H_2)} = \frac{Mr_1}{Mr(H_2)}; \quad D_{(возд.)} = \frac{Mr_1}{Mr(возд.)}$$

Задача 1

Дано органическое вещество с молекулярной формулой C_4H_{10} . Определите относительную плотность его паров относительно водорода.

Дано:

вещество
с формулой
 C_4H_{10}

$D_{(H_2)}$ -?

Решение:

1. Вычислим относительную молекулярную массу по формуле вещества:

$$Mr(C_4H_{10}) = 4 \cdot 12 + 12 \cdot 10 = 58.$$

2. Определим относительную плотность по водороду по формуле:

$$D_{(H_2)} = \frac{Mr(C_4H_{10})}{Mr(H_2)} = \frac{58}{2} = 29.$$

От в е т: относительная плотность по водороду равна 29.

Задача 2

Относительная плотность паров органического вещества по воздуху равна 1,586. Вычислите молекулярную массу вещества.

Дано:

$D_{(возд.)} = 1,586$

$Mr(в-ва.) - ?$

Решение:

Заметим: относительная молекулярная масса воздуха равна 29.

Рассчитаем относительную молекулярную массу вещества по формуле:

$$D_{(возд.)} = \frac{Mr(в-ва.)}{Mr(возд.)}; \quad Mr(в-ва.) = D_{(возд.)} \cdot Mr(возд.);$$

$$Mr(в-ва.) = 1,586 \cdot 29 = 46.$$

$$M = 46 \text{ г/моль.}$$

От в е т: молекулярная масса вещества равна 46.

II. Установление состава органического вещества по его относительной плотности и массовым долям составляющих его элементов.

Задача 3

Элементным анализом установлен состав органического вещества: 80% С и 20% Н. Относительная плотность его паров по водороду равна 15. Определите эмпирическую и молекулярную формулы этого вещества.

Метод I

Дано:
 $\omega(\text{C}) = 80\%$
 $\omega(\text{O}) = 20\%$
 $D_{(\text{H}_2)} = 15$
 Формула-?

Решение:

1. Рассчитаем относительную молекулярную массу вещества по формуле:

$$D_{(\text{H}_2)} = \frac{M_r(\text{в-во})}{M_r(\text{H}_2)}; M_r(\text{в-во}) = D_{(\text{H}_2)} \cdot M_r(\text{H}_2) = 15 \cdot 2 = 30.$$

$$M(\text{в-во}) = 30 \text{ г/моль.}$$

2. Допустим, что масса пробы вещества равна 100 г, тогда массы углерода и водорода будут равны их массовым долям. Так как сумма массовых долей С и Н равна 100%, делаем вывод, что вещество не содержит других элементов.

$$m(\text{C}) = \frac{\omega(\text{C}) \cdot 100\%}{100}; m(\text{C}) = \omega(\text{C}); m(\text{C}) = 80 \text{ г}; m(\text{H}) = 20 \text{ г.}$$

3. Обозначим через x и y числа атомов в молекуле вещества C_xH_y .

$$x : y = \frac{m(\text{C})}{M(\text{C})} : \frac{m(\text{H})}{M(\text{H})}; x : y = \frac{80 \text{ г}}{12 \text{ г/моль}} : \frac{20 \text{ г}}{1 \text{ г/моль}} = 6,6 : 20 = 1 : 3$$

4. Напишем простейшую формулу: CH_3 (эмпирическую формулу), молекулярная формула будет $(\text{CH}_3)_n$.

5. Определим относительную молекулярную массу вещества по формуле:

$$M_r(\text{CH}_3) = 12 + 1 \cdot 3 = 15.$$

$$n = \frac{M_r(\text{М.ф.})}{M_r(\text{Э.ф.})} = \frac{30}{15} = 2.$$

Таким образом молекулярная формула вещества $(\text{CH}_3)_2 = \text{C}_2\text{H}_6$.

Ответ: молекулярная формула вещества C_2H_6 .

*Метод II

Обычно, если известны массовые доли (в процентах) и молекулярная масса, вычисляют молекулярную формулу, пренебрегая эмпирической формулой, применяя соотношение:

$$\omega(\text{E}) = \frac{nA_r(\text{E})}{M_r} \cdot 100\%, \text{ где } n(\text{E}) = \frac{\omega(\text{E}) \cdot M_r}{A_r(\text{E}) \cdot 100\%}$$

которое получается из пропорции: $\frac{M_r}{nA_r(\text{E})} = \frac{100\%}{\omega(\text{E})\%}$,

где $n(\text{E})$ – число атомов элемента; $\omega(\text{E})$ – массовая доля элемента; M_r – относительная молекулярная масса вещества; $A_r(\text{E})$ – относительная атомная масса элемента.

Применяя для решения задачи вышеприведённое соотношение, получим значения числа атомов:

$$n(\text{C}) = \frac{80\% \cdot 30 \text{ г/моль}}{12 \text{ г/моль} \cdot 100\%} = 2; \quad n(\text{H}) = \frac{20\% \cdot 30 \text{ г/моль}}{1 \text{ г/моль} \cdot 100\%} = 6,$$

откуда следует, что молекулярная формула C_2H_6 .

Ответ: молекулярная формула органического вещества C_2H_6 .

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. **Выбери** правильный ответ:
Какое из данных соединений содержит 20% углерода?
а) CON_2H_4 ; б) CO_2H_2 ; в) C_2H_6 ; г) COS ; д) ни одно из них.
2. **Определи** массовые доли каждого элемента в следующих соединениях:
а) C_2H_6 ; б) C_7H_{14} ; в) $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$; г) $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.
3. **Вычисли** массовую долю хлора в растворителе тетрахлорометане CCl_4 .
4. **Определи** массу 0,5 моля пропана C_3H_8 .
5. Какой объём (н. у.) занимает 0,25 моля этилена (C_2H_4)?
6. Фреон-12 (дифтор-дихлор-метан CCl_2F_2) применяется как хладагент. Вычисли относительную плотность фреона-12 по воздуху и по азоту.
(О.: 4,17; 4,32)
7. **Установи** молекулярную формулу органического вещества следующего состава: 85,7% С и 14,3% Н. Его относительная плотность по кислороду равна 1,75.
(О.: C_4H_8)
8. Какова молекулярная формула органического вещества следующего состава: С–82,7%, Н–17,3%. Его относительная плотность по воздуху равна 2.
(О.: C_4H_{10})
9. **Определи** молекулярную формулу газа, из которого изготавливают упаковочную плёнку. Он имеет состав 85,71% С и 14,29% Н. Его относительная плотность по водороду равна 21.
(О.: C_3H_6)
10. **Установи** молекулярную формулу органического вещества следующего состава: 37,5% С, 12,5% Н и 50% О. Относительная плотность его паров по воздуху равна 1,103.
(О.: CH_4O)
11. В молекуле органического вещества массы углерода, водорода и кислорода относятся как 6:1:4. Относительная плотность его паров по воздуху равна 3,035. Определи молекулярную формулу вещества.
(О.: $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$)

Работа в группе Составьте и решите задачи на установление молекулярных формул углеводородов C_xH_y (каждый ученик из команды составляет и решает двумя способами одну задачу, заполняя следующую таблицу).

Углеводород	Относительная плотность, D	Mr	ω, %		x	y	Эмпирическая формула C_xH_y	Реальная формула $(\text{C}_x\text{H}_y)_n$
			С	Н				
A	$D(\text{H}_2) = 28$?	85,71	?	?	?		
B	$D(\text{возд.}) = 0,97$?	?	14,29	?	?		
C	$D(\text{O}_2) = 1,81$?	82,75	?	?	?		
D	$D(\text{N}_2) = 2,78$?	?	7,7	?	?		

1.6.*

Расчётные задачи на установление формулы вещества по продуктам сгорания

В условиях задач этого типа даётся масса сожжённого органического вещества, плотность его паров по водороду или воздуху, массы продуктов сгорания CO_2 и H_2O (г), объём (мл) или количество вещества (моль).

Установление молекулярной формулы:

а) по массе сожжённого вещества, массе образовавшихся оксида углерода (IV) и воды.

Задача 1

Относительная плотность паров органического вещества по водороду равна 36. При сгорании в кислороде 3,6 г этого вещества образовалось 11 г CO_2 и 5,4 г H_2O . Определите молекулярную формулу вещества.

Метод I

Дано:

$$m(\text{в-ва})=3,6 \text{ г}$$

$$m(\text{CO}_2)=11 \text{ г}$$

$$m(\text{H}_2\text{O})=5,4 \text{ г}$$

$$D_{(\text{H}_2)}=36$$

Формула-?

Решение:

1. Рассчитаем относительную молекулярную массу вещества по формуле:

$$D_{(\text{H}_2)} = \frac{Mr(\text{в-ва})}{Mr(\text{H}_2)}; Mr(\text{в-ва}) = Mr(\text{H}_2) \cdot D_{(\text{H}_2)} = 2 \cdot 36 = 72.$$

2. Рассчитаем количество вещества CO_2 :

$$M(\text{CO}_2)=44 \text{ г/моль}; \nu = \frac{m}{M} = \frac{11 \text{ г}}{44 \text{ г/моль}} = 0,25 \text{ моль}.$$

3. Определим массу углерода из соотношения:

$$\nu(\text{CO}_2)=\nu(\text{C})=0,25 \text{ моль}; m(\text{C})=\nu(\text{C}) \cdot M(\text{C})=0,25 \text{ моль} \cdot 12 \text{ г/моль} = 3 \text{ г}.$$

4. Рассчитаем количество вещества H_2O и массу водорода:

$$M(\text{H}_2\text{O})=18 \text{ г/моль}; \nu = \frac{m}{M} = \frac{5,4 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 0,3 \text{ моль}.$$

Так как 1 моль H_2O содержит 2 моля Н: $\nu(\text{H})=0,3 \text{ моль} \cdot 2 = 0,6 \text{ моль}$;

$$m(\text{H}) = \nu(\text{H}) \cdot M(\text{H}) = 0,6 \text{ моль} \cdot 1 \text{ г/моль} = 0,6 \text{ г}.$$

5. Вычислим сумму масс углерода и водорода в органическом веществе:

$$m(\text{C}) + m(\text{H}) = 3 \text{ г} + 0,6 \text{ г} = 3,6 \text{ г}.$$

Делаем вывод, что сожжённое вещество было углеводородом (не содержало других элементов).

6. Устанавливаем эмпирическую формулу:

$$\nu(\text{C}) : \nu(\text{H}) = 0,25 : 0,6 = 2,5 : 6 = 5 : 12.$$

Эмпирическая формула: C_5H_{12} ; $Mr(\text{C}_5\text{H}_{12}) = 72$.

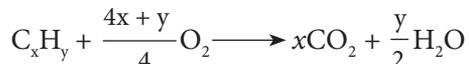
$$Mr(\text{Э.ф.}) = Mr(\text{М.ф.}) = 72.$$

От в е т: молекулярная формула вещества C_5H_{12} .

Метод II

Этапы 1-5 решения задачи по методу I показывают, что сожжённое вещество было углеводородом.

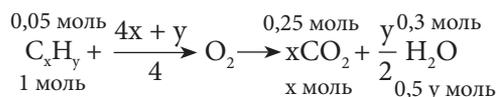
1. Напишем общее уравнение реакции горения углеводорода:



2. Определим количества вещества для C_xH_y , CO_2 , H_2O :

$$\nu(C_xH_y) = \frac{3,6 \text{ г}}{72 \text{ г/моль}} = 0,05 \text{ моль}; \quad \nu(CO_2) = \frac{11 \text{ г}}{44 \text{ г/моль}} = 0,25 \text{ моль}; \quad \nu(H_2O) = \frac{5,4 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 0,3 \text{ моль}.$$

3. Рассчитаем значения x и y из пропорций, составленных по уравнению:



$$\frac{0,05}{1} = \frac{0,25}{x}; \quad x = \frac{0,25 \cdot 1}{0,05} = 5; \quad \frac{0,05}{1} = \frac{0,3}{0,5 y}; \quad y = \frac{0,3}{0,05 \cdot 0,5} = 12, \quad \text{откуда } x = 5; y = 12.$$

Отв е т: молекулярная формула вещества C_5H_{12} .

б) по массе сожжённого веществ и количествам веществ CO_2 и H_2O .

Задача 2

Газообразное органическое вещество объёмом 32 мл (н. у.) имеет массу 0,1 г. При сгорании пробы этого вещества массой 0,7 г образовалось по 0,05 моль CO_2 и H_2O . Определите молекулярную формулу сожжённого вещества.

Дано:

$$m(\text{в-ва}) = 0,7 \text{ г}$$

$$\nu(CO_2) = \nu(H_2O) =$$

$$= 0,05 \text{ моль}$$

$$m(\text{в-ва}) = 0,1 \text{ г}$$

$$V = 32 \text{ мл}$$

Формула-?

Решение:

1. Рассчитаем молярную массу органического вещества по формуле:

$$\frac{m}{M} = \frac{V}{V_m}; \quad \frac{0,1}{M} = \frac{0,032 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}}; \quad M = \frac{0,1 \text{ г} \cdot 22,4 \text{ л/моль}}{0,032 \text{ л}} = 70 \text{ г/моль}.$$

2. Определим массу углерода в органическом веществе:

$$M(C) = 12 \text{ г/моль}; \quad m(C) = M \cdot \nu = 12 \text{ г/моль} \cdot 0,05 \text{ моль} = 0,6 \text{ г}.$$

3. Определим массу водорода:

$$\nu(H_2O) \rightarrow 2\nu(H); \quad \nu(H_2O) = 0,05 \text{ моль};$$

$$\nu(H) = 0,05 \text{ моль} \cdot 2 = 0,1 \text{ моль}; \quad m(H) = 1 \text{ г/моль} \cdot 0,1 \text{ моль} = 0,1 \text{ г}.$$

4. Вычислим сумму масс углерода и водорода в органическом веществе:

$$m(C) + m(H) = 0,6 \text{ г} + 0,1 \text{ г} = 0,7 \text{ г}; \quad \text{вывод: вещество – углеводород } C_xH_y$$

5. Определим эмпирическую формулу:

$$x : y = \frac{m(C)}{Ar(C)} : \frac{m(H)}{Ar(H)} = \frac{0,6}{12} : \frac{0,1}{1} = 0,05 : 0,1 = 1 : 2.$$

Эмпирическая формула: CH_2 ; $Mr(CH_2) = 14$.

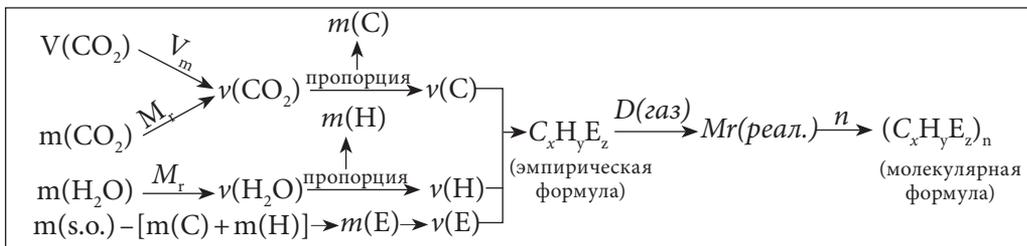
6. Устанавливаем молекулярную формулу: $(CH_2)_n$, где n – множитель:

$$n = \frac{Mr(M.ф.)}{Mr(Э.ф.)} = \frac{70}{14} = 5; \quad (CH_2)_5 \rightarrow C_5H_{10}$$

Отв е т: молекулярная формула вещества C_5H_{10} .

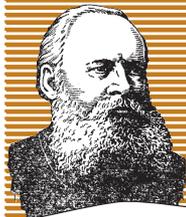
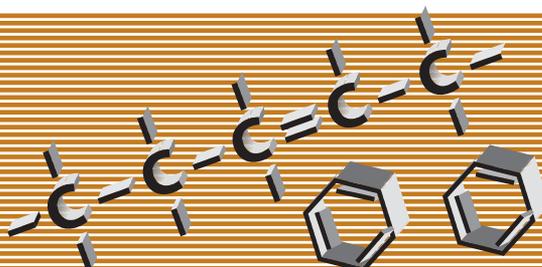
Работа в группе Решите нижеприведённые задачи, пользуясь алгоритмом, показанным на схеме 1.3. Вместо обозначений на схеме подставьте данные из условий задач или данные, полученные в ходе расчётов.

Схема 1.3. Алгоритм решения расчётных задач



ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Проба органического вещества массой 4,3 г была сожжена в кислороде. При этом образовалось 6,72 л (н. у.) CO_2 и 6,3 г H_2O . Относительная плотность паров вещества по водороду равна 43. Определите молекулярную формулу вещества.
(О.: C_6H_{14})
2. *Органическое вещество имеет относительную плотность по воздуху 1,587 и содержит С, Н и О. При сжигании 2,3 г этого вещества получилось 4,4 г оксида углерода (IV) и 2,7 г воды. Определите молекулярную формулу вещества.
(О.: $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)
3. Определите молекулярную формулу органического вещества, если при сжигании его пробы массой 1,5 г образовалось 4,4 г CO_2 и 2,7 г H_2O . Один литр паров этого вещества имеет массу 1,34 г (н. у.).
(О.: C_2H_6)
4. Относительная плотность паров углеводорода по водороду равна 42 (н. у.). При сжигании 0,25 моля этого углеводорода образуется по 1,5 моля CO_2 и H_2O . Определите молекулярную формулу углеводорода.
(О.: C_6H_{12})
5. Газообразное органическое вещество содержит С, Н и О. Проба этого газа массой 2,05 г имеет объём 1 литр. При сжигании этой пробы образовалось 3,95 г CO_2 и 2,44 г H_2O . Установите молекулярную формулу вещества.
(О.: $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)
6. Жидкое органическое вещество содержит углерод, водород и кислород. В ходе количественного анализа пробу 4,25 мг этого вещества сожгли и получили 8,14 мг CO_2 и 5,08 мг H_2O . Определите массовые доли каждого элемента в веществе. Какова его эмпирическая формула?
(О.: $\omega(\text{C})=52,2\%$; $\omega(\text{H})=13,3\%$; $\omega(\text{O})=34,5\%$; $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)
7. Определите молекулярную формулу органического вещества, если при сжигании его пробы массой 4,5 г образовалось 8,8 г CO_2 и 6,3 г H_2O и 1,4 г азота. Плотность паров этого вещества по воздуху равна 1,55.
(О.: $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$)


В. Марковников

Ф. Кекуле

Углеводороды являются самыми простыми органическими веществами – их молекулы состоят только из атомов **углерода** и **водорода**. Способность атомов углерода соединяться в различного вида цепочки делает число возможных углеводородов практически бесконечным. Существуют несколько типов (гомологических рядов) углеводородов.

Название гомологического ряда	Характеристика	Общая формула
Алканы (парафины)	Углеродные цепи линейные либо разветвлённые. Молекулы содержат только простые ковалентные связи. Атомы углерода полностью насыщены водородом.	$C_nH_{2n+2}; n \geq 1$
Циклоалканы (циклопарафины)	Циклические углеродные цепи. Атомы в молекуле соединены только простыми ковалентными связями.	$C_nH_{2n}; n \geq 3$
Алкены (олефины)	Имеют линейные или разветвлённые цепи. Кроме простых связей молекулы содержат одну двойную связь (за исключением этилена $CH_2=CH_2$).	$C_nH_{2n}; n \geq 2$
Алкадиены (диены)	Имеют линейные или разветвлённые цепи. Кроме простых связей молекулы содержат две двойные связи (за исключением аллена $CH_2=C=CH_2$).	$C_nH_{2n-2}; n \geq 3$
Алкины (ацетилены)	Имеют линейные или разветвлённые цепи. Кроме простых связей молекулы содержат одну тройную связь.	$C_nH_{2n-2}; n \geq 2$
Ароматические углеводороды (арены))	Характерно наличие в молекулах бензольного цикла. Молекула содержит только простые связи и секстет электронов, общий для шести атомов углерода.	$C_nH_{2n-6}; n \geq 6$

Субкомпетенции:

Изучив данную главу, ты сможешь:

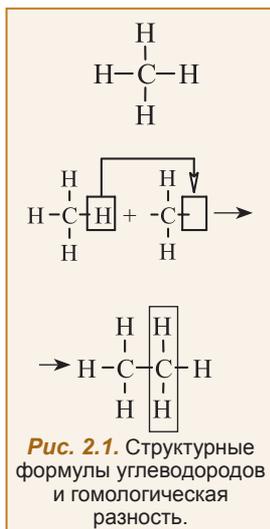
- различать насыщенные, ненасыщенные, ароматические углеводороды;
- называть углеводороды по IUPAC;
- составлять формулы возможных изомеров по имеющейся молекулярной формуле;
- описывать физические и химические свойства углеводородов, их нахождение в природе, получение и применение;
- проводить химические расчёты по уравнениям реакций, характерных для углеводородов различных типов;
- *опытным путем обнаруживать углерод, водород и хлор в органических соединениях.

2.1.

Насыщенные углеводороды

2.1.1.

Алканы – насыщенные ациклические углеводороды

**Определение**

Углеводороды, содержащие в молекулах только простые ковалентные σ C–C и σ C–H связи и имеющие общую формулу C_nH_{2n+2} (где n – число атомов углерода), называются **алканами**.

Гомологический ряд алканов

Простейшим насыщенным углеводородом является метан, его молекулярная формула CH_4 . Другие углеводороды этого ряда формально могут быть представлены как производные метана, образующиеся при введении в его молекулу метиленовой группы $-CH_2-$, называемой **гомологической разностью**. Из метана, таким образом, получается следующий представитель ряда – этан, C_2H_6 (рис.2.1). Далее, из этана получается пропан (C_3H_8) и т. д. (таблица 2.1).

Ряд соединений сходной структуры, в котором любые два соседних представителя различаются на один и тот же структурный фрагмент ($-CH_2-$), называется **гомологическим рядом**, а члены такого ряда называются **гомологами**.

Таблица 2.1. Гомологический ряд алканов

Название	Молекулярная формула	Упрощенная структурная формула	Зигзагообразная форма углеродной цепи
Метан	CH_4	CH_4	
Этан	C_2H_6	$CH_3 - CH_3$	—
Пропан	C_3H_8	$CH_3 - CH_2 - CH_3$	
Бутан	C_4H_{10}	$CH_3 - (CH_2)_2 - CH_3$	
Пентан	C_5H_{12}	$CH_3 - (CH_2)_3 - CH_3$	
Гексан	C_6H_{14}	$CH_3 - (CH_2)_4 - CH_3$	
*Гептан	C_7H_{16}	$CH_3 - (CH_2)_5 - CH_3$	
*Октан	C_8H_{18}	$CH_3 - (CH_2)_6 - CH_3$	
*Нонан	C_9H_{20}	$CH_3 - (CH_2)_7 - CH_3$	
*Декан	$C_{10}H_{22}$	$CH_3 - (CH_2)_8 - CH_3$	

Вследствие сходства структуры, все гомологи обладают близкими химическими свойствами.

Физические свойства гомологов зависят от длины углеродной цепи (молекулярной массы) и закономерно изменяются по мере ее увеличения.

* **Строение молекулы метана и его гомологов**

○ Какова электронная конфигурация атома углерода в основном и в возбужденном состояниях? ○ Что называется sp^3 -гибридизацией? ○ Как образуются гибридные орбитали?

Пространственная структура молекулы метана определяется геометрией sp^3 -гибридных орбиталей атома углерода. Оси всех четырех sp^3 -орбиталей направлены к вершинам тетраэдра, каждая из них взаимодействует с s -орбиталью атома водорода, образуя общую для двух атомов орбиталь или, другими словами, простую ковалентную C–H (sp^3-s) σ -связь. Строение молекулы метана схематически изображено на рис. 2.2.

Четыре атома водорода молекулы метана расположены в вершинах правильного тетраэдра, в центре которого находится атом углерода (рис. 2.2).

Тетраэдрическое расположение орбиталей обусловлено взаимным отталкиванием электронных облаков орбиталей и соответствует наибольшему их удалению друг от друга. Углы между связями (валентные углы) в молекуле метана равны $109^\circ 28'$ (рис. 2.3).

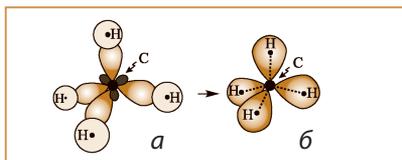


Рис. 2.2. Образование молекулы метана: а – взаимодействие орбиталей атома углерода и четырех атомов водорода; б – молекулярные орбитали σ -связей (sp^3-s).

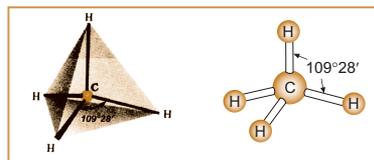


Рис. 2.3. Тетраэдрическое строение молекулы метана.

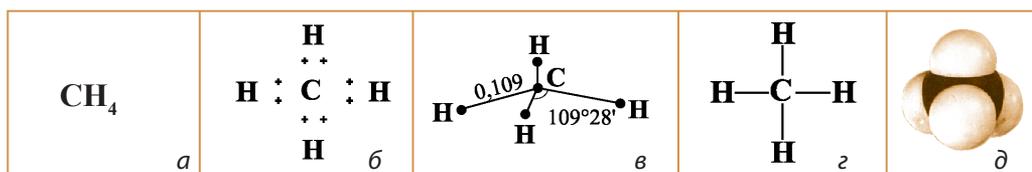
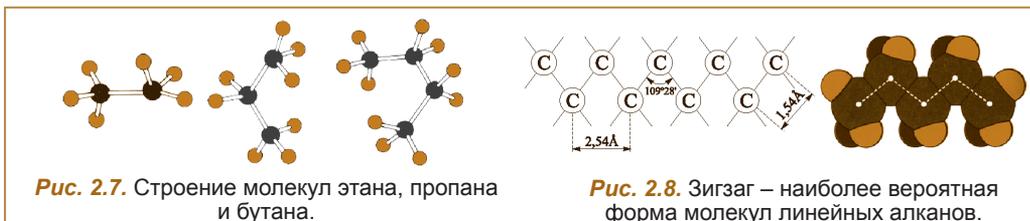


Рис. 2.4. Способы изображения молекулы метана: а – молекулярная формула; б – электронная формула; в – пространственная формула; г – структурная формула; д – объемная модель.

Все эти способы пригодны для изображения молекул любых алканов. Например, в молекуле этана $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ каждый атом углерода тремя sp^3 -орбиталями образует C–H (sp^3-s) σ -связи с $1s$ -орбиталями атомов водорода. Всего, таким образом, связано σ связями шесть атомов водорода. Четвертая sp^3 -орбиталь атома углерода взаимодействует с такой же орбиталью другого атома углерода, образуя C–C (sp^3-sp^3) σ -связь.

Всего в молекуле этана имеется семь σ -связей (рис. 2.5)

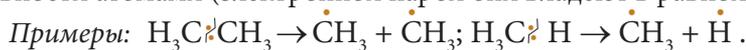


σ -Связь является прочной, труднополяризуемой связью. Длина $\text{C}-\text{C}$ -связи составляет 0,154 нм. Атомы углерода имеют тетраэдрическую конфигурацию, валентные углы равны $109^\circ 28'$ (с небольшими отклонениями в высших алканах). В молекулах алканов с двумя и большим числом атомов углерода, простая $\text{C}-\text{C}$ σ -связь позволяет частям молекулы свободно вращаться относительно друг друга (рис. 2.6), вследствие чего молекулы алканов могут принимать разнообразные формы (рис. 2.7). Из всех форм наиболее стабильной и, значит, наиболее вероятной является зигзагообразная форма, в которой все атомы углерода находятся в одной плоскости (рис. 2.8).

***Способ разрыва химических связей в алканах.** σ -Связи в алканах являются прочными, практически неполярными, трудно разрываются и при симметричном (гомолитическом) разрыве образуют электрически нейтральные частицы, которые называются свободными радикалами.

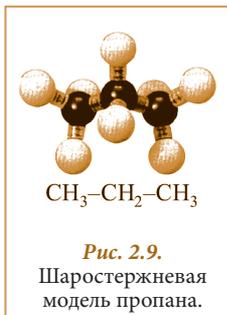


При гомолитическом разрыве каждый атом ковалентной связи остаётся с одним электроном. Гомолитический разрыв (с образованием радикалов) характерен для молекул, образованных одинаковыми или мало отличающимися по электроотрицательности атомами (электронной парой они владеют в равной мере).



Реакции, протекающие с участием свободных радикалов, называются радикальными.

Творческая работа

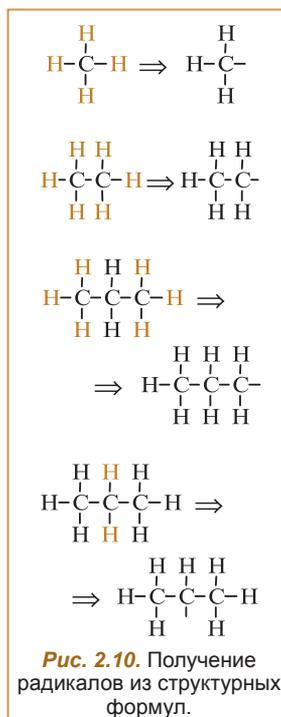


Пример: **изготовление модели молекулы пропана C_3H_8 :**

- изготовь** 8 шариков одного цвета и диаметра, они будут играть роль восьми атомов водорода;
- шарики, играющие роль трех атомов углерода, **изготовь** большего размера из пластилина другого цвета;
- соедини** между собой шарики углерода так, чтобы между ними образовался угол примерно 109° ;
- отметь** на них места для связей и вставь в эти места палочки;
- на эти палочки **насади** шарики играющие роль атомов водорода;
- убедись** в возможности свободного вращения вокруг связей.

2.1.2.

Номенклатура алканов



При составлении названий органических соединений применяются правила, установленные Международным союзом чистой и прикладной химии (IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry). Совокупность всех правил называется **номенклатурой**.

За первыми четырьмя нормальными (неразветвлёнными) алканами закреплены их тривиальные названия – метан, этан, пропан и бутан. Корнями названий остальных нормальных алканов служат греческие числительные, соответствующие количеству атомов углерода в молекуле (пента-, гекса- и т.д.). Согласно правилам, названия алканов должны иметь окончание *-ан*, например, пентан, гексан, гептан и т.д. Алканы с разветвлёнными цепями называются **изоалканами** (таблица 2.2).

Если из структурной формулы алкана убрать один атом водорода, то оставшаяся часть структуры называется **радикалом** (и обозначается R).

Название радикала образуется из названия алкана путем замены окончания *-ан* на *-ил*. В молекулах алканов с более чем двумя атомами углерода водород может быть удален с **первичного, вторичного** или **третичного атомов** углерода. Так получают разнообразные радикалы, называемые алкильными группами (таблица 2.2).

Таблица 2.2. Некоторые алканы и соответствующие алкилы

Алкан		Соответствующий алкил	
Название	Структура	Название	Структура
Алкан	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	Алкил	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-$
Метан	CH_4	Метил	$-\text{CH}_3$
Этан	CH_3-CH_3	Этил	$-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
Пропан	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Пропил	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
		*Изопропил	$\text{CH}_3-\underset{ }{\text{CH}}-\text{CH}_3$
Бутан	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Бутил	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
		♦ втор-Бутил	$\text{CH}_3-\underset{ }{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
Изобутан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	♦ изо-Бутил	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_3$
		♦ трет-Бутил	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \end{array}$

Словом «радикал» также обозначаются реальные частицы, которые получают при гомолитическом разрыве ковалентной связи (стр. 38).

Задание 2.1. Напиши и назови все одновалентные радикалы алкана C_5H_{12} .

При составлении названий разветвлённых алканов применяют следующие правила:

- 1 Выбирают самую длинную цепь атомов углерода. Название нормального алкана, соответствующего этой главной цепи, будет корнем названия всего соединения.
- 2 Главную цепь нумеруют арабскими цифрами, начиная с того конца, к которому ближе разветвление.
- 3 Перед корнем записывают в алфавитном порядке названия всех радикалов, которые являются заместителями в главной цепи, с указанием перед ними их позиций в этой цепи. Количество чисел в названии должно быть равно количеству заместителей.
- 4 Если один и тот же радикал встречается несколько раз, то его места в цепи обозначают цифрами, затем указывают умножительную приставку (*ди-*, *три-* и т.д.) и название радикала.
- 5 Все части названия соединяют в одно слово знаками препинания: между двумя числами ставится запятая, между числом и буквой – черточка.

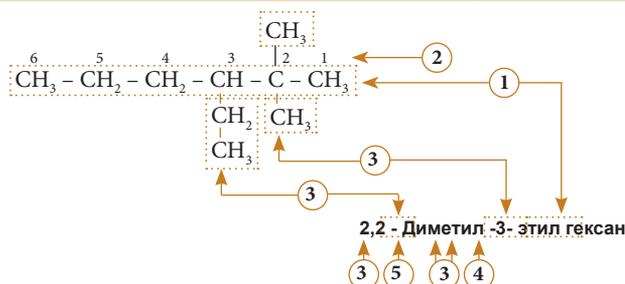
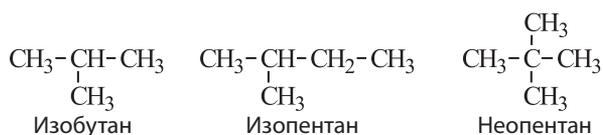
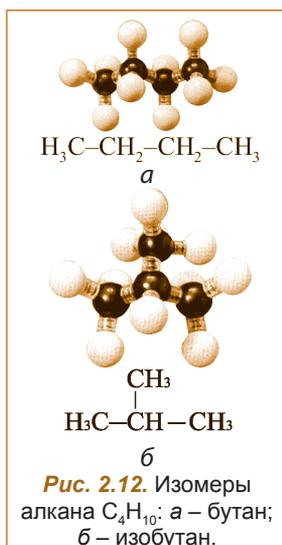


Рис. 2.11. Пример составления систематического названия разветвлённого алкана.

- 6 Если в главной цепи разветвления находятся на одинаковых расстояниях от ее концов, то направление нумерации выбирается таким, чтобы положения разветвлений получили как можно меньшие номера.

Задание 2.2. Выбери правильное название для данного алкана:



Изомерия алканов. Изомерия углеродного скелета

В процессе изучения органической химии ты встретишься с различными типами изомерии.

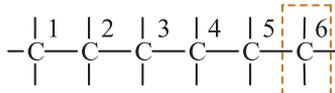
Изомеры появляются тогда, когда одни и те же атомы по разному соединяются между собой. Для метана, этана и пропана существует единственный способ соединения атомов в молекулу, поэтому у этих веществ нет изомеров. Четыре атома углерода могут соединиться в цепь двумя способами, поэтому существуют два вещества состава C_4H_{10} . Таким образом, алкан C_4H_{10} имеет 2 изомера (рис. 2.12), C_5H_{12} – 3 изомера, C_6H_{14} – 5 изомеров.

Различия в свойствах, например, бутана и изобутана, обусловлены различным строением их углеродного скелета. Такие изомеры называются изомерами углеродного скелета.

Для правильного и систематического написания всех изомеров углеродной цепи следует соблюдать определённые правила.

Алгоритм составления структурных формул изомеров углеродного скелета

1 Вначале напишем изомер с линейной цепью:



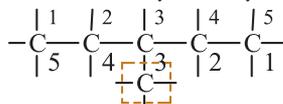
2 Укоротим цепь на один атом углерода и соединим этот атом со вторым атомом углерода оставшейся цепи. Так мы получим второй изомер



*Радикал не может быть соединен с концевым атомом оставшейся цепи, поскольку в этом случае он окажется в составе главной цепи:

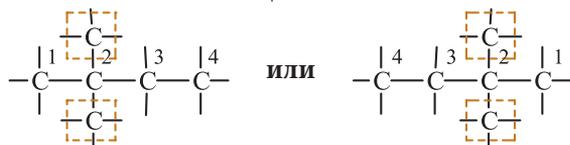


3 *Переместим присоединенный атом на следующий атом углерода главной цепи, при этом получим новый изомер. Операцию перемещения мы можем повторять столько раз, сколько позволит главная цепь (не следует допускать повторения изомеров):

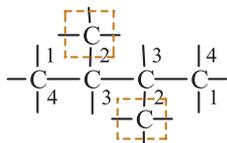


4 *Укоротим главную цепь еще на один атом углерода (теперь главная цепь укорочена на два атома углерода) и поместим эти два атома:

а) на один и тот же атом главной цепи:



б) на разные атомы главной цепи (различными способами):



5 *Если позволяет длина цепи, повторим операции 2-4.

6 Заполним полученные углеродные скелеты изомеров атомами водорода, помня о том, что атом углерода четырехвалентен.

Задание 2.3. Напиши все изомеры состава C_6H_{14} .

Число изомеров углеродной цепи насыщенных ациклических углеводородов резко увеличивается с увеличением числа атомов углерода в молекуле (почему?).

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Дай определение понятиям:

- а) гомологи, изомеры;
б) изомеры углеродной цепи, радикал.

2. Объясни:

- а) к какому классу органических соединений принадлежат алканы;
б) *пространственное строение молекулы метана, исходя из типа гибридизации атома углерода в алканах;
в) тип каждого атома углерода (и их число для каждого типа) в следующих соединениях:

А. 2,2-диметилбутан;

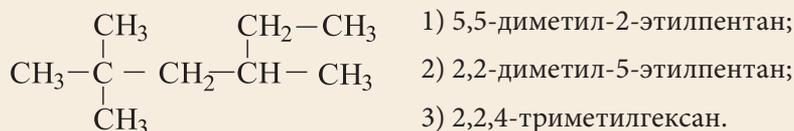
В. 2,2,3-триметилпентан;

Б. 2,3-диметилбутан;

Г. 2,3,4-триметилпентан.

3. Определи:

А. правильное название алкана со следующей структурой:



Б. *структурную формулу и название алкана, содержащего:

- а) 6 первичных и 2 четвертичных атомов углерода;
б) 1 четвертичный, 1 вторичный и 4 первичных атома углерода;
в) 1 четвертичный и 4 первичных атома углерода.

4. Заполни свободные места в следующих утверждениях:

- а)* В молекуле метана все четыре связи С-Н являются и ориентированы в пространстве
б) Бутан является метана и 2-метилпропана.
в) Гексан имеет изомеров углеродной цепи.

5. Отметь напротив каждого утверждения его истинность или ложность (в соответствующей клетке напиши букву И (истинно) или Л (ложно)):

- | | И | Л |
|--|--------------------------|--------------------------|
| а) Нумерация атомов углерода главной цепи алкана начинается с того конца, к которому ближе разветвление. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| б) Существует только три радикала с формулой C_4H_9- . | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| в) В молекулах алканов имеются только связи С-С и С-Н. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| г) Соединения со сходной структурой и сходными свойствами называются гомологами. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |

6. Выбери правильный ответ:

А. Углеводород с молекулярной формулой C_5H_{12} имеет:

- а) 3 изомера; б) 4 изомера; в) 5 изомеров; г) 6 изомеров.

Б. *Относительная плотность этана по воздуху равна:

- а) 0,51; б) 1,04; в) 1,51; г) 2,11.

7. *Установи структурную формулу алкана, содержащего только первичные и четвертичные атомы углерода, если известно, что 1,12 л (н. у.) его имеют массу 2,9 г. (О.: C_4H_{10})

2.1.3.

Свойства и применение алканов

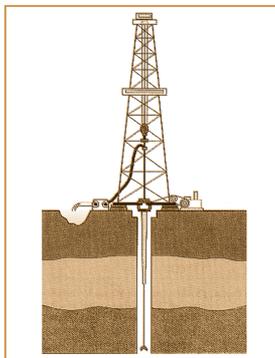


Рис. 2.13. Скважина.

Получение алканов

Алканы получают как из природных источников, так и путем синтеза.

А. Природные источники. Метан широко распространен в природе, он является главным компонентом природного газа (~95%). Кроме того, он содержится в попутных газах, нефти и в каменном угле.

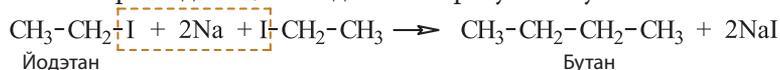
Метан выделяется из глубин болот и из угольных пластов шахт, где он образуется в результате медленного разложения органических веществ в отсутствие воздуха. Вот почему его часто называют болотным или рудничным газом. Метан добывают из-под земли бурением скважин (рис. 2.13) и передают потребителям по трубопроводам.

Б. * Получение алканов в лаборатории.

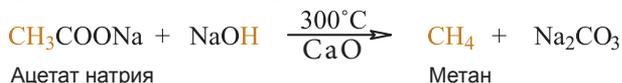
1. Разложение карбида алюминия (Al_4C_3) водой:



2. * Взаимодействие алкилгалогенидов с металлическим натрием. Для синтеза симметричных углеводородов применяется реакция Вюрца (1855), которую проводят действием металлического натрия на какой-либо алкилийодид или алкилбромид. Так, из йодэтана образуется бутан:



3. Декарбосилирование солей карбоновых кислот. Так, метан можно получить при нагревании ацетата натрия со щелочью:



ДЕМОНСТРАЦИОННЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

Получение и свойства метана

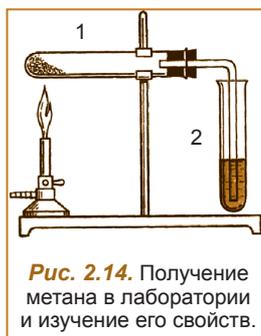


Рис. 2.14. Получение метана в лаборатории и изучение его свойств.

1. В сухую пробирку (1) внеси смесь 0,3 г безводного ацетата натрия и 0,6 г прокаленной натронной извести и закрой ее пробкой с газоотводной трубкой (рис. 2.14).
2. Закрепи пробирку в штативе горизонтально, а конец газоотводной трубки погрузи в бромную воду, находящуюся в другой пробирке (2).
3. Нагревай пробирку (1) в пламени горелки. Извлеки газоотводную трубку из бромной воды и погрузи её в пробирку (3) с раствором $KMnO_4$.
4. Убедившись, что растворы в пробирках не обесцвечиваются, сделай вывод о свойствах метана.
5. Удалив пробирку с раствором, подожги газ, выделяющийся из газоотводной трубки.
6. Наблюдай голубоватое пламя горящего метана.

Физические свойства алканов

В зависимости от числа атомов углерода, алканы могут быть газообразными, жидкими или твердыми. Первые четыре алкана (C_1 - C_4) газообразны, алканы от C_5 до C_{15} – жидкости, все последующие – твердые вещества (таблица 2.3).

Таблица 2.3. Физические свойства некоторых нормальных алканов

Алкан	Формула	Т.кип., °С	Плотность d, г/см ³	Агрегатное состояние (н. у.)
Метан	CH_4	-161,6	0,424	Газ
Этан	CH_3-CH_3	-88,6	0,546	Газ
Пропан	$CH_3-CH_2-CH_3$	-42,2	0,583	Газ
Бутан	$CH_3-(CH_2)_2-CH_3$	-0,5	0,579	Газ
Пентан	$CH_3-(CH_2)_3-CH_3$	+36,1	0,626	Жидкий
Гексан	$CH_3-(CH_2)_4-CH_3$	68,8	0,659	Жидкий
*Гептан	$CH_3-(CH_2)_5-CH_3$	98,4	0,684	Жидкий
*Октан	$CH_3-(CH_2)_6-CH_3$	125,7	0,703	Жидкий
*Нонан	$CH_3-(CH_2)_7-CH_3$	149,5	0,718	Жидкий
*Декан	$CH_3-(CH_2)_8-CH_3$	173,0	0,730	Жидкий
♦*Гексадекан	$C_{16}H_{34}$	287,0	0,775	Твердый

Температуры кипения нормальных алканов растут с увеличением числа атомов углерода. Температуры кипения разветвлённых алканов ниже температур кипения нормальных алканов с тем же числом атомов углерода (рис. 2.15), причем тем ниже, чем более разветвлена углеродная цепь.

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ Пентан t.кип. = 36°C	$CH_3-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-CH_2-CH_3$ 2-Метилбутан t.кип. = 27,8°C	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3-C-CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$ 2,2-Диметилпропан t.кип. = 9,4°C
---	---	---

Рис. 2.15. Температуры кипения изомеров состава C_5H_{12} .

Алканы, будучи неполярными, нерастворимы в воде и полярных растворителях, но очень хорошо растворимы в неполярных органических растворителях, таких, как, например, углеводороды других типов.

Жидкие алканы применяются как растворители для многих органических веществ.

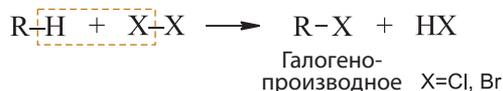
Творческая задача Проанализируй таблицу 2.3 и обрати внимание на связь температуры кипения алканов с их составом. Построй график в координатах: x – состав (формула) алканов, y – их температуры кипения, учитывая, что некоторые температуры кипения имеют отрицательные значения.

Знаешь ли ты, что...

Газообразные алканы не имеют запаха, и для того, чтобы можно было обнаружить утечку газа, в него добавляют очень малые дозы вещества с сильным неприятным запахом (органические соединения серы, называемые меркаптанами), которые можно легко определить по запаху.

Химические свойства алканов**А. Реакции замещения.**

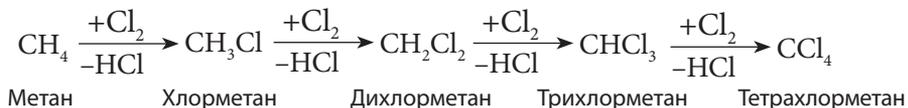
Реакции замещения, характерные для алканов – это такие реакции, в ходе которых происходит замещение одного или нескольких атомов водорода на атомы галогенов, с образованием галогенопроизводных:



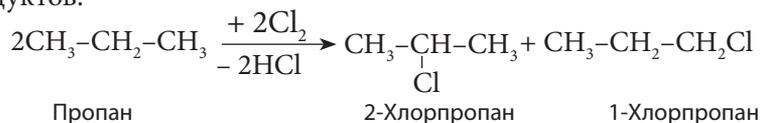
Галогенирование чаще проводят хлором или бромом.

Галогенирование низших алканов протекает легко, труднее реагируют алканы с большой молекулярной массой. Реакция происходит либо при освещении, либо при нагревании до 300–600°C.

При галогенировании атомы водорода могут быть последовательно замещены на атомы галогена. Так, при хлорировании метана образуется смесь галогенопроизводных, их используют в качестве органических растворителей:



Хлорирование алканов с большим числом атомов углерода дает смесь изомерных продуктов.

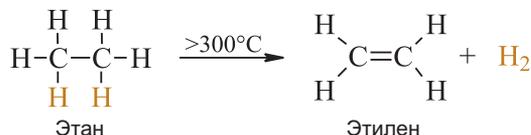


Состав смеси зависит от реакционной способности связей С–Н, которая уменьшается в ряду: Н–С_{трет.} > Н–С_{втор.} > Н–С_{перв.}

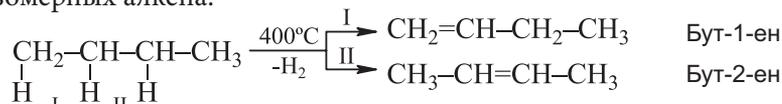
Б. Реакции элиминирования (дегидрирования).

Дегидрирование – это отрыв двух атомов водорода от соседних атомов углерода и образование между ними двойной связи.

Дегидрирование является эндотермическим процессом и поэтому требует повышенной температуры (>300°C) и пониженного давления (происходит увеличение объема реакционной смеси):



С увеличением числа атомов углерода в молекуле становятся возможными различные способы отщепления водорода. Так, при дегидрировании бутана получают два изомерных алкена:



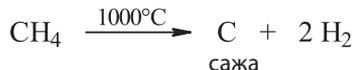
Алканы отличаются высокой термической стабильностью. Чем короче углеродная цепь алкана, тем более высокая температура требуется для ее разрыва.



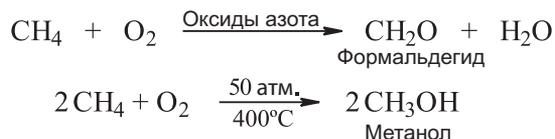
Рис. 2.16. Применение алканов:
 1 – природный газ; 2 – горючее для автомобилей;
 3 – горючее для самолётов;
 4 – горючее для котельных (мазут);
 5 – парафин для свечей;
 6 – органические растворители.

Термическое разложение, проводимое при 650°, называется *термическим крекингом*, при более высоких температурах – *пиролизом*.

Метан CH_4 полностью разлагается при температуре около 1000°C:



*При частичном окислении метана в различных условиях получают формальдегид или метанол (широко применяемые в органическом синтезе):

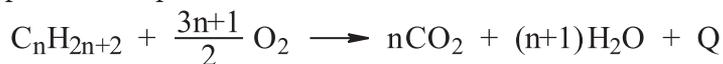


В. Горение алканов

При высокой температуре и в присутствии избытка кислорода алканы загораются, при этом они образуют пламя, тем более яркое, чем больше содержание углерода в алкане:



*Уравнение горения алканов в общем виде таково:

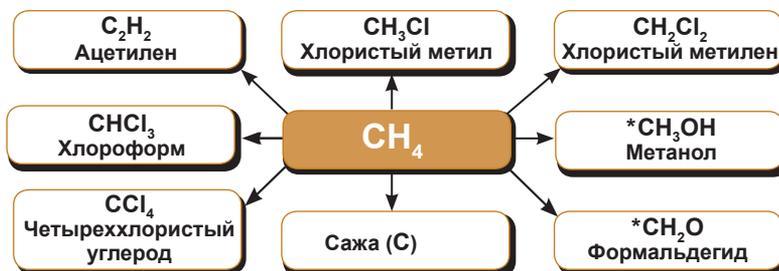


Реакции горения алканов экзотермичны, поэтому алканы применяются в качестве топлива (рис. 2.16).

Применение метана

Переработкой метана можно получать самые разнообразные продукты и это делает его одним из наиболее ценных видов сырья для химической промышленности (схема 2.1).

Схема 2.1. Вещества, получаемые из метана



Задание 2.4. Напиши уравнения реакций превращений метана, показанных на схеме 2.1.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. **Дай определение** понятиям:

- а) реакция замещения;
- б) реакция отщепления (дегидрирования);
- в) *термическое разложение (пиролиз).

2. **Объясни:**

- а) как зависят агрегатное состояние, температура кипения и плотность алканов от числа атомов углерода в их молекулах и от строения углеродной цепи;
- б) *низкую реакционную способность алканов, исходя из типа связей между атомами в молекуле этана;
- в) *сущность реакции бромирования этана. Установи способ разрыва химических связей.

3. **Заполни** пустые места в следующих утверждениях:

- а) Изобутан является изомером
- б) Простейший насыщенный углеводород – это
- в) При горении алканов получаются и и выделяется большое количество
- г) Реакции, в ходе которых могут быть замещены атомы водорода в молекуле алкана являются

4. **Отметь** напротив каждого утверждения его истинность или ложность (в соответствующей клетке напиши букву **И** (истинно) или **Л** (ложно)):

- | | И | Л |
|--|--------------------------|--------------------------|
| а) Пентан и бутан являются гомологами. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| б) Алканы растворимы в воде. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| в) *При дегидрировании бутана получаются два изомерных алкена. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| г) Алканы обладают низкой термической устойчивостью. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |

5. **Выбери** правильный ответ:

А. Для алканов характерны реакции

- а) замещения; б) присоединения; в) отщепления.

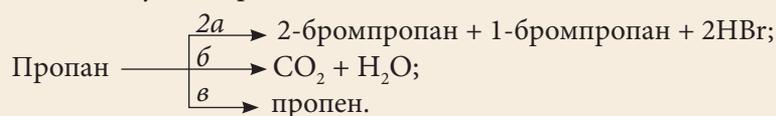
Б. Насыщенные углеводороды получают:

- а) *по реакции Вюрца; б) из природных источников (газ, нефть); в) при прокаливании неорганических соединений.

В. *Для сгорания 2 л метана (н.у.) необходим следующий объем кислорода:

- а) 1 л; б) 2 л; в) 3 л; г) 4 л.

6. ***Определи** вещества, обозначенные буквами **а**, **б** и **в**, и напиши уравнения соответствующих реакций:



7. **Вычисли** массу сажи, которая получится при разложении 32 г метана.

(О.: 24 з)

2.1.4.-2.1.5

Расчётные задачи по общей формуле алканов и уравнениям их реакций

I. Установление молекулярной формулы по относительной плотности и общей формуле алканов.

Задача 1

Относительная плотность паров алкана по водороду равна 57. Установите молекулярную формулу алкана.

Дано:

$$D_{(H_2)} = 57$$

Формула – ?

Решение:

1. **Напишем** общую формулу алканов:



2. **Рассчитаем** относительную молекулярную массу алкана по

$$\text{формуле: } D_{(H_2)} = \frac{M_r(C_nH_{2n+2})}{M_r(H_2)}$$

$$M_r(C_nH_{2n+2}) = M_r(H_2) \cdot D_{(H_2)} = 2 \cdot 57 = 114$$

3. **Определим** число атомов углерода из соотношения:

$$M_r(C_nH_{2n+2}) = 12n + 2n + 2 = 14n + 2; M_r(C_nH_{2n+2}) = 14n + 2 = 114; n = 8.$$

О т в е т: молекулярная формула алкана C_8H_{18} .

II. Установление молекулярной формулы алкана по массовой доле одного из элементов и общей формуле алканов.

Задача 2

Какова формула алкана, содержащего 82,76% углерода?

Дано:

$$\omega(C) = 82,76\%$$

$$C_nH_{2n+2} \text{ - ?}$$

Решение:

1. **Напишем** общую формулу алканов: C_nH_{2n+2} .

$$M_r(\text{алкан}) = 12n + 2n + 2; M_r(\text{алкан}) = 14n + 2$$

2. **Вычислим** значение n из соотношения:

$$\omega(C) = \frac{12n}{14n+2} \cdot 100\%; 82,76\% = \frac{12n}{14n+2} \cdot 100\%, \text{ откуда } n = 4,$$

или из пропорции: $(14n+2) C_nH_{2n+2} \text{ -----} 100\%$

$12n (C) \text{ -----} 82,76\%$, откуда $n = 4$.

О т в е т: молекулярная формула алкана C_4H_{10} .

Задача 3

При сгорании алкана на один объём его паров расходуется 8 объёмов кислорода. Установите молекулярную формулу алкана.

Дано:

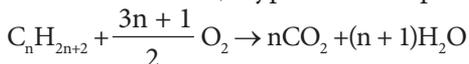
$$V(O_2) = 8$$

$$V(C_nH_{2n+2}) = 1$$

Мол. формула – ?

Решение:

1. **Напишем** общее уравнение горения алканов:



2. **Применим** $\frac{V(C_nH_{2n+2})}{V(O_2)} = \frac{\nu(C_nH_{2n+2})}{\nu(O_2)}$; $\frac{1}{8} = \frac{1}{\frac{3n+1}{2}}$; $\frac{1}{8} = \frac{2}{3n+1}$;

$$3n + 1 = 16; 3n = 16 - 1; 3n = 15; n = 5. \text{ Формула } C_5H_{12}.$$

О т в е т: молекулярная формула алкана C_5H_{12} .

Задача 4

Молекулярные массы двух соседних представителей гомологического ряда алканов относятся как 7,5 : 11. Определите молекулярные формулы этих алканов.

Дано:

$$\frac{Mr_1}{Mr_2} = \frac{7,5}{11}$$

Мол. формула – ?

Решение:

1. Принимая во внимание, что соседние представители гомологического ряда алканов отличаются группой $-\text{CH}_2-$, **запишем** формулу высшего представителя $\text{C}_{n+1}\text{H}_{2n+4}$, где n – число атомов углерода в низшем представителе.

2. Вычислим значение n из соотношения:

$$\frac{Mr_1(\text{C}_n\text{H}_{2n+2})}{Mr_2(\text{C}_{n+1}\text{H}_{2n+4})} = \frac{7,5}{11}; \quad \frac{12n + 2n + 2}{12n + 12 + 2n + 4} = \frac{14n + 2}{14n + 16} = \frac{7,5}{11}$$

$$11(14n + 2) = 7,5(14n + 16)$$

$$154n + 22 = 105n + 120$$

$$49n = 98; n = 2$$

3. Подставим полученное значение в общую формулу алканов:



От в е т: молекулярные формулы двух соседних алканов: C_2H_6 и C_3H_8 .

Задача 5

Проба алкана массой 8,6 г была сожжена и продукты сгорания были барботированы через раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Выпавший осадок имел массу 118,2 г. Определите молекулярную формулу алкана.

Дано:

$$m(\text{алкана}) = 8,6 \text{ г}$$

$$m(\text{BaCO}_3) = 118,2 \text{ г}$$

Формула алкана – ?

Решение:

1. Напишем реакцию образования осадка в растворе $\text{Ba}(\text{OH})_2$:

$$\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{BaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O} (1)$$

2. Вычислим количество вещества BaCO_3 :

$$M(\text{BaCO}_3) = 197 \text{ г/моль}; \quad \nu(\text{BaCO}_3) = \frac{m}{M} = \frac{118,2 \text{ г}}{197 \text{ г/моль}} = 0,6 \text{ моль}$$

3. Из уравнения реакции $\nu(\text{BaCO}_3) = \nu(\text{CO}_2) = 0,6 \text{ моль}$.

4. Вычислим массы углерода и водорода: $M(\text{C}) = 12 \text{ г/моль}$;

$$m(\text{C}) = \nu \cdot M = 0,6 \text{ моль} \cdot 12 \text{ г/моль} = 7,2 \text{ г}; \quad m(\text{H}) = 8,6 - 7,2 \text{ г} = 1,4 \text{ г}.$$

5. Определим эмпирическую формулу:

$$\nu(\text{C}) : \nu(\text{H}) = \frac{7,2}{12} : \frac{1,4}{1} = 0,6 : 1,4 = 6 : 14$$

Формула: C_6H_{14} .

От в е т: формула алкана C_6H_{14} .

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

- Плотность паров алкана по воздуху 4,414. Установите его формулу.
(О.: C_9H_{20})
- Установите формулу алкана, содержащего 83,33% углерода и имеющего плотность по водороду 36. Сколько существует изомеров этого углеводорода?
(О.: C_5H_{12} ; 3 изомера)
- При сгорании 3,6 г алкана образовалось 5,6 л оксида углерода (н. у.). Вычислите объём кислорода (н. у.), израсходованного на горение алкана.
(О.: 8,96 л)
- При сгорании алкана образовалось 44,8 л CO_2 и 45 г H_2O . Какое количество алкана сгорело и какова его формула?
(О.: C_4H_{10} ; 0,5 моль)
- Какова формула алкана, если объём CO_2 , образовавшегося при его сгорании и объём израсходованного кислорода относятся как 3:5.
(О.: C_3H_8)
- В алкане массовое отношение C:H равно 5:1. Установите формулу алкана.
(О.: C_5H_{12})
- При полном сгорании 8,8 г алкана израсходовано 112 л воздуха (воздух содержит 20% O_2 по объёму). Установите формулу алкана и количество израсходованного кислорода.
(О.: C_3H_8 , 22,4 л)
- При сжигании 3 г насыщенного углеводорода образовалось 8,8 г CO_2 и 5,4 г H_2O . В газообразном состоянии (н. у.) 1 л этого вещества имеет массу 1,34 г. Установите формулу углеводорода.
(О.: C_2H_6)
- Какой объём пропана был сожжён, если при этом образовалось 1,12 л CO_2 (н. у.)?
(О.: 0,373 л)
- При сгорании 11,6 г алкана образовалось 18 г H_2O . Какой объём воздуха был израсходован при горении, если учесть, что он содержал 40% кислорода?
(О.: C_4H_{10} ; 203,84 л)

Работа в группе Заполните таблицу, пользуясь для расчётов указанными объёмами веществ, участвующих в процессе горения этана. Вместо вопросительных знаков запишите рассчитанные значения.

№г. п/п	$V(C_2H_6)$	$V(O_2)$	$V(CO_2)$
1.	200 мл	?	?
2.	?	4,5 л	?
3.	?	?	800 м ³
4.	?	?	?

ЗАВЕРШАЮЩАЯ ОЦЕНКА ЗНАНИЙ

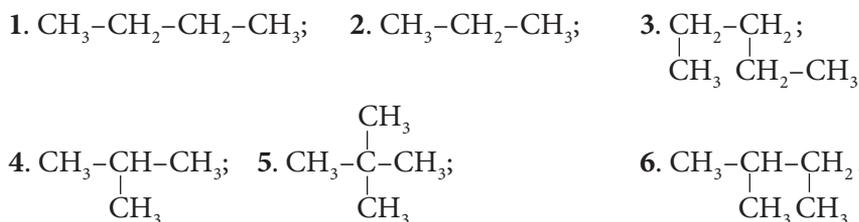
Гуманитарный профиль

1. Дай определение понятиям:

- а) алканы; б) гомологический ряд;
в) гомологическая разность; г) гомолог; д) изомер.

2. Объясни:

- а) способ образования связей между атомами углерода и водорода (С–Н);
б) сколько связей С–С и связей С–Н имеется в молекулах:
1) пропана; 2) 2-метилпропана; 3) бутана;
в) какие из нижеприведённых веществ (назови их) являются гомологами и какие – изомерами:



Обоснуй свой ответ.

3. Напиши структурные формулы следующих насыщенных углеводородов:

- а) 2-метилпропан; б) 2,3-диметилбутан;
в) 2,2,3-триметилбутан; г) 2,2,3,3-тетраметилбутан;
д) 3,3-диметилгексан; е) 2,2,3,4-тетраметилпентан;

4. Составь структурные формулы углеводородов, содержащих:

- а) только первичные атомы углерода;
б) один вторичный и два первичных атома углерода;
в) один третичный и три первичных атома углерода;
г) один четвертичный, один третичный и пять первичных атома углерода.

5. Укажи правильные утверждения:

- А. Общая формула алканов – C_nH_{2n} .
Б. В молекулах алканов все химические связи простые.
В. Пропан – первый представитель простейшего гомологического ряда алканов.
Г. Бутан и изобутан являются изомерами.
Д. Бутан и пентан являются гомологами

6. Укажи правильный ответ:

- Объём кислорода, израсходованного при сгорании 5,6 л метана (н. у.), равен:
а) 11,2 л; б) 22,4 л; в) 44,8 л; г) 67, 8 л.

7. Напиши уравнения реакций следующих превращений:



2.1.6*.

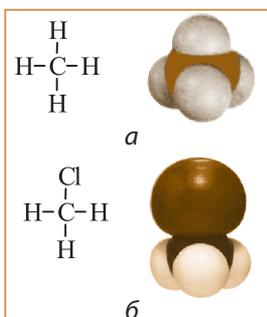
Галогеноалканы
(галогенопроизводные алканов)

Рис. 2.17.
Объемные модели молекул метана (а) и хлорметана (б).

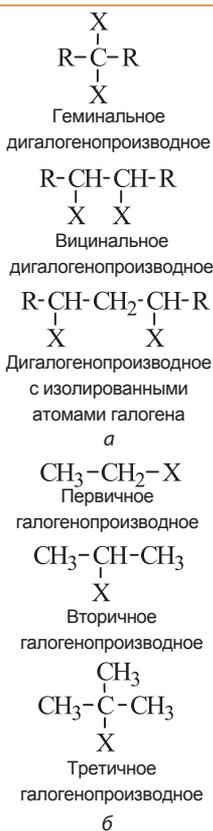


Рис. 2.18.
Классификация галогенопроизводных. а – по положению атомов галогенов; б – по природе атома углерода связанного с галогеном.

Определение. Классификация

Органические галогенопроизводные – это такие производные углеводородов, которые получаются замещением атомов водорода в них на атомы галогенов.

Моногалогенопроизводные образуют гомологический ряд общей формулы $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{X}$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

В галогенопроизводных атомы галогена связаны ковалентной связью с атомом углерода (рис. 2.17). Число известных галогенопроизводных очень велико. Их можно классифицировать по следующим признакам:

а) по числу атомов галогена в молекуле: моно-, ди-, три- и т.д., полигалогенопроизводные. Например, CH_3Cl – хлорметан, CH_2Cl_2 – дихлорметан, CHCl_3 – трихлорметан, CCl_4 – тетрахлорметан;

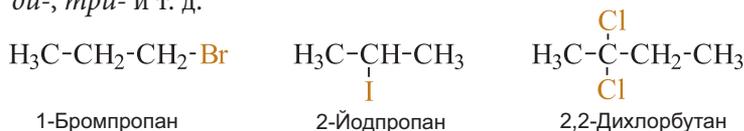
б) по взаимному расположению атомов галогена: *геминальные* (атомы галогена связаны с одним и тем же атомом углерода), *вицинальные* (атомы галогена расположены на соседних атомах углерода), *галогенопроизводные с изолированными атомами галогена* (атомы галогена разделены более чем двумя атомами углерода) (рис. 2.18,а).
Примеры:



в) по типу атома углерода, связанного с галогеном: *первичные, вторичные и третичные* (рис. 2.18,б).

Номенклатура. Изомерия

Систематическое название галогенопроизводного образуется добавлением приставки *фтор-, хлор-, бром-* или *йод-* к названию основного соединения. Положения и число атомов галогена указываются цифрами и приставками *ди-, три-* и т. д.



♦ Часто используются радикально-функциональные названия. В русском языке используется групповое название

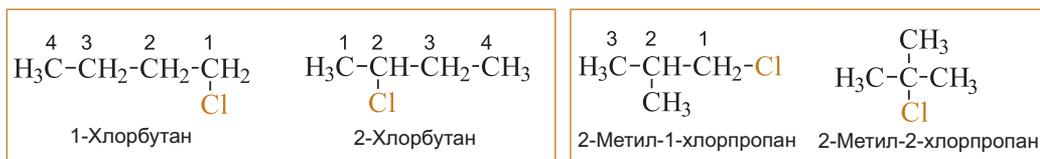
фтористый, хлористый, бромистый и йодистый с указанием названия радикала:



Для ряда соединений номенклатура IUPAC рекомендует использовать их несистематические (тривиальные) названия: CHF_3 – фтороформ, CHCl_3 – хлороформ, CHBr_3 – бромоформ, CHI_3 – йодоформ и некоторые другие.

Для галогеноалканов возможны изомерия углеродного скелета и изомерия положения галогена. Пример:

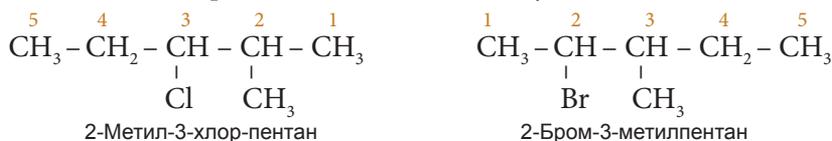
↔ **Изомерия углеродного скелета** ↔



Изомерия положения галогена

Изомерия положения галогена

Главную цепь галогеноалкана нумеруют так, чтобы заместители, независимо от их природы (алкильный радикал или галоген), получили как можно меньшие номера:



Заместители, включая галоген, перечисляют в названии в алфавитном порядке (сравни названия 1-бром-3-метил-пентан и 3-метил-1-хлор-пентан).

***Задание 2.5.** Напиши структурные формулы упомянутых галогеноалканов.

Физические свойства галогеноалканов

Физические свойства галогеноалканов зависят от строения углеродного скелета и природы галогена. Низшие моногалогеноалканы при комнатной температуре являются газами, большинство галогеноалканов – бесцветные летучие жидкости, многие высшие галогеноалканы – твердые вещества. Галогеноалканы нерастворимы в воде, хорошо растворимы в спирте.

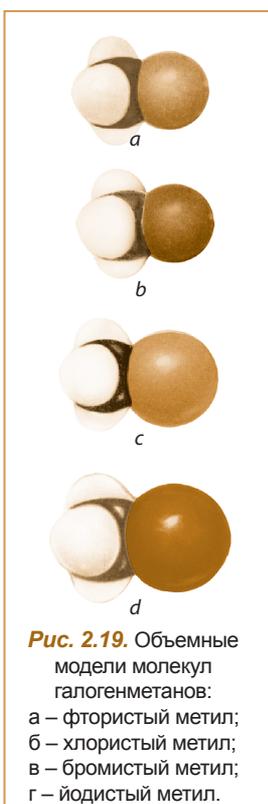
Летучесть галогеноалканов уменьшается с ростом их молекулярной массы (таблица 2.4).

Таблица 2.4. Некоторые физические свойства галогеноалканов

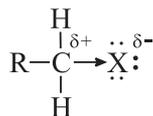
Название	Формула	Молекулярная масса	Т.кип., °C	Плотность d, г/см ³
Фторметан	CH_3F	34	-78	–
Хлорметан	CH_3Cl	50,5	-24	–
Бромметан	CH_3Br	95	4,5	1,77
Йодметан	CH_3I	142	42,8	2,28

Задание 2.6. Сравни физические свойства галогеноалканов (таблица 2.4) и сформулируй выводы о том, как зависят они от молекулярной массы и от природы галогена.

2.1.7*.

Химические свойства
и применение галогеноалканов

Атомы галогенов являются сильно электроотрицательными. Поэтому ковалентная связь углерод-галоген в молекулах галогеноалканов сильно поляризована, в результате чего на атомах углерода и галогена появляются частичные электрические заряды ($\delta+$ и $\delta-$) из-за того, что атомы с различной силой притягивают к себе электронную пару связи углерод-галоген:



Длина и энергия связи C–X в галогеноалканах зависит от природы галогена (таблица 2.5).

Таблица 2.5. Длина и энергия связи в соединениях $\text{CH}_3\text{-X}$

$\text{CH}_3\text{-X}$	Длина связи, нм	Энергия связи, кДж/моль
$\text{CH}_3\text{-F}$	0,139	443
$\text{CH}_3\text{-Cl}$	0,178	328
$\text{CH}_3\text{-Br}$	0,192	279
$\text{CH}_3\text{-I}$	0,214	240

Задание 2.7. Проанализируй таблицу и сформулируй выводы о том, как зависят длина и энергия связи от природы галогена.

Чем больше радиус атома галогена, тем более поляризована его связь с атомом углерода и тем легче она разрывается. Поэтому наиболее легко разрывается связь C–I (рис.2.19).

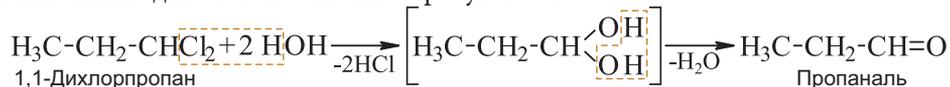
Для галогеноалканов характерны **реакции замещения** и **реакции отщепления**. В реакциях замещения образуются спирты, альдегиды, кислоты, в реакциях отщепления образуются соединения с кратными связями.

А. Реакции галогеноалканов с водой (гидролиз):

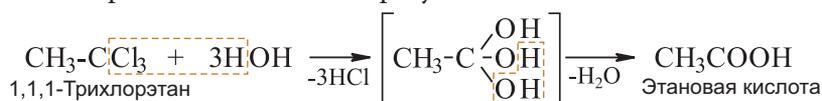
а) При нагревании моногалогеноалканов с водными растворами щелочей образуются **спирты**:



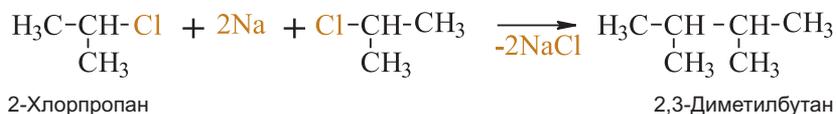
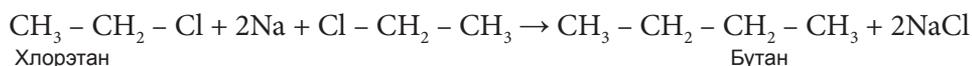
б) **Геминальные дигалогеноалканы образуют альдегиды:**



в) **Геминальные тригалогеноалканы образуют кислоты:**



Б. Реакция галогенопроизводных с металлическим натрием (реакция Вюрца) применяется для синтеза симметричных алканов:



В. Реакция галогеноалканов со щелочами в спиртовой среде приводит к отщеплению галогеноводорода и образованию алкенов:



Важнейшие области применения галогеноалканов

Галогеноалканы находят широкое применение (таблица 2.6).

Таблица 2.6. Свойства и применение некоторых галогеноалканов

Соединение	Формула	Физические характеристики	Применение
Хлористый метил (хлорметан)	CH_3Cl	Газ, сжижается при -24°C	Агент метилирования, хладоагент
Хлористый этил (хлорэтан)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	Газ, сжижается при $+12,2^\circ\text{C}$	Хладоагент, анестетик
Хлороформ (трихлорметан)	CHCl_3	Бесцветная жидкость со сладковатым запахом, растворяет жиры	Растворитель, анестетик
Йодоформ (трийодметан)	CHI_3	Желтые кристаллы, нерастворим в воде	Антисептик
Четыреххлористый углерод (тетрахлорметан)	CCl_4	Бесцветная жидкость, нерастворимая в воде, негорюч	Растворитель, средство для тушения пожаров

Задание 2.8. Изучи таблицу 2.7 и расскажи об областях применения галогеноалканов.

*Полифторуглеводороды, содержащие иногда атомы хлора или брома, называются **фреонами** (CF_2Cl_2).

Для качественного определения галогенов в органическом веществе его сжигают на поверхности платиновой проволоки (если нет платины, берут медную проволоку). Если вещество содержит галоген, пламя окрашивается в интенсивный зеленый цвет (проба Бейльштейна – см. стр.26).

Знаешь ли ты, что...

В 1995 г. голландский метеоролог Пауль Крутзен и американские химики М.Молина и С.Роуланд получили Нобелевскую премию за исследования, в которых показали, что в разрушении озонового слоя главную роль играют фреоны (CF_2Cl_2 , CFCl_3 и др.).

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ*Реальный профиль*

1. **Дай определение** понятиям:
 - а) моно-, ди-, полигалогенопроизводные алканов;
 - б) изомеры положения функциональной группы.
2. **Объясни:**
 - а) изомерию и номенклатуру галогеноалканов на примере C_4H_9Cl ;
 - б) классификацию дигалогеноалканов по взаимному расположению атомов галогенов;
 - в) электронный эффект атома галогена в галогеноалканах;
 - г) качественную реакцию на галогеноалканы.
3. **Напиши** структурные формулы следующих галогеноалканов:
 - а) 1-фторпропан; б) 2-бром-2-метилбутан;
 - в) 1,2-дихлорпропан; г) 1-йод-2-метилбутан.
4. **Определи** возможное число изомеров состава $C_4H_8Cl_2$. Укажи геминальные и вицинальные дигалогениды.
5. **Назови** углеводороды, образующиеся при обработке металлическим натрием:
 - а) 2-бромпропана; б) 2-бромбутана;
 - в) смеси 2-бромпропана и 2-бромбутана.
6. **Укажи** реакции, характерные для галогеноалканов:
 - а) присоединения; б) замещения; в) окисления.
7. **Выбери** правильный ответ:

А. Число изомеров соединения C_4H_9Cl равно:

 - а) 2; б) 3; в) 4; г) 5.

Б. Для галогеноалканов характерна изомерия:

 - а) положения функциональной группы;
 - б) пространственная;
 - в) углеродной цепи.

В. Монохлороалкан, имеющий один четвертичный и 4 первичных атома углерода, имеет молекулярную формулу:

 - а) C_2H_5Cl ; б) C_4H_9Cl ; в) $C_5H_{11}Cl$.
8. **Заполни** свободные места в следующих утверждениях:

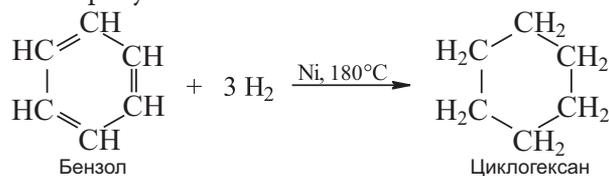
А. По числу атомов галогена галогенопроизводные делятся на

Б. При обработке хлорэтана металлическим натрием в результате реакции Вюрца получается

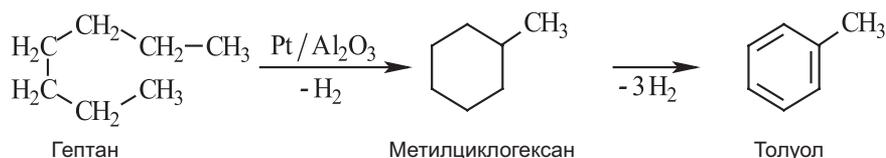
В. Хлорметан получается при метана.
9. **Реши задачу:**
 При элементном анализе 34,25 г органического вещества было получено 44 г CO_2 , 20,25 г H_2O и 47 г $AgBr$. Установи эмпирическую и молекулярную формулы вещества, зная, что его молекулярная масса равна 137. Напиши структурные формулы возможных изомеров.

(О.: C_4H_9Br ; 4 структуры)

2. Циклогексан и его производные легко получают при гидрировании бензола и его гомологов в присутствии никеля или платины:



3. При дегидрировании гексан переходит в циклогексан, аналогично гептан дегидроциклизуется в метилциклогексан (шестичленный цикл наиболее стабилен), который в тех же условиях далее ароматизируется (дегидроциклизуется) в толуол:

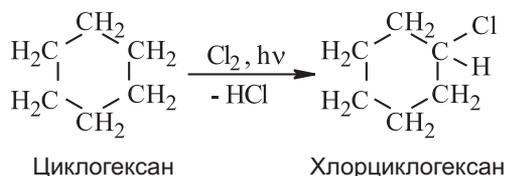


*Химические свойства циклоалканов

Представители гомологического ряда насыщенных ациклических углеводородов проявляют сходные физические и химические свойства. Свойства же циклоалканов зависят от размера цикла. Практическое применение находят циклоалканы с пятью и шестью атомами углерода в цикле.

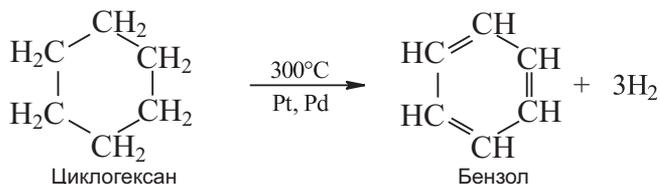
Циклоалканы со средними циклами (C₅-C₇) очень стабильны, их химические свойства подобны свойствам алканов (реакции замещения, дегидрирования).

1.* Циклогексан и метилциклопентан легко хлорируются при освещении:



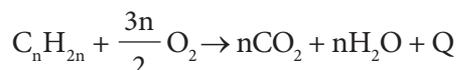
Задание 2.9. Объясни реакцию хлорирования метилциклопентана при освещении.

2.* Каталитическое дегидрирование циклогексана является одним из наиболее современных методов получения бензола (Н. Д. Зелинский):



Задание 2.10. Напиши уравнение реакции каталитического дегидрирования 1,4-диметилциклогексана.

3.* Циклоалканы, входящих в состав некоторых сортов нефти, могут быть использованы как горючее. Общее уравнение горения циклоалканов таково:



Задание 2.11. Напиши уравнение реакции горения циклогексана.

***Генетические связи между алканами, галогеноалканами и циклоалканами. Их взаимные превращения**

Схема 2.2. Генетическая связь между алканами и соединениями других классов



Задание 2.12. Перепиши в тетрадь схему 2.2 и заполни клетки общими формулами, соответствующими соединениям с 6 атомами углерода в молекуле. Над стрелками укажи реагенты и условия превращений.

Упражнения и задачи для решения по схеме 2.2.

1. Напиши уравнения реакций следующих превращений:

- гексан \rightarrow циклогексан \rightarrow $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- гептан \rightarrow метилциклогексан \rightarrow 1-хлор-1-метилциклогексан
- 1-хлорпропан (2 моля) \rightarrow гексан \rightarrow циклогексан \rightarrow бензол
- бензол \rightarrow циклогексан \rightarrow хлорциклогексан

2. Напиши уравнения реакций получения хлорэтана, исходя из неорганических соединений.

3. Предложи способ идентификации соединений:

- циклогексана и хлорциклогексана;
- гексана и хлоргексана.

4. Вычисли количество каждого продукта (в молях и в граммах), которые получают в ходе следующих превращений: 1-хлорпропан \rightarrow гексан \rightarrow бензол, если масса 1-хлоропропана равна 157 г.

5. Результаты количественного элементного анализа двух веществ А и В приблизительно равны С – 51,89%, Н – 9,735% и Cl – 38,38%. Относительная плотность паров вещества В по веществу А равна 2. Установи молекулярные формулы веществ А и В. Есть ли другие варианты решения?

(О.: А- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$; В- $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{Cl}_2$)

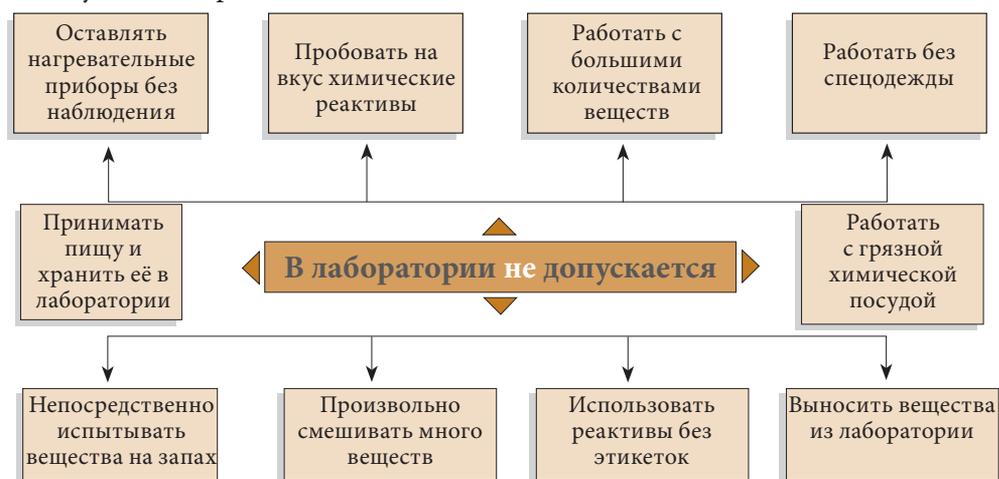
Меры предосторожности при работе в химической лаборатории

Практические работы выполняются только в химической лаборатории под руководством преподавателя.

Химический эксперимент, несмотря на то, что он очень интересен, во многих случаях может быть опасен, если не соблюдать определённые правила предосторожности. Работющие в лаборатории могут пораниться осколками стекла, получить термические или химические ожоги, возможны отравления и случаи возгорания.



Рис. 2.21. Лаборатория органической химии.



Запомни:

- Прежде, чем брать вещество из сосуда, внимательно прочитай этикетку на нём.
- Органические растворители огнеопасны! Их нельзя нагревать на открытом пламени, а только на водяной или песочной бане.
- Перед работой проверь исправность оборудования и целостность стеклянной посуды.
- Реактивы храни в специальной посуде, имеющей этикетку с названием реактива.
- По окончании работы вымой использованную посуду, приведи в порядок рабочее место и после этого тщательно вымой руки.



ВАЖНЕЙШИЕ МЕЖДУНАРОДНЫЕ УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ ВЕЩЕСТВ!



2.1.9*.

Определение углерода, водорода и галогенов в органических веществах

*Практическая работа №1

Приборы и принадлежности: спиртовка или газовая горелка, спички, металлический штатив с держателем, штатив с пробирками, газоотводная трубка с пробкой, вата, медная проволока.

Реактивы: сахар или парафин, оксид меди (II), безводный сульфат меди, известковая вода, хлороформ.

I. Определение углерода и водорода

Качественный состав органических веществ может быть определен окислением их оксидом меди (II) (стр. 26).

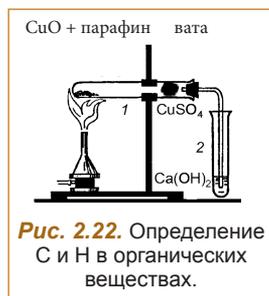


Рис. 2.22. Определение С и Н в органических веществах.

Порядок работы

1. В сухую пробирку (1) **вносят** смесь 0,2 г сахара или парафина и 1–2 г порошка оксида меди (II).
2. Пробирку (1) **закрепляют** горизонтально в металлическом штативе (рис. 2.22).
3. Внутри пробирки (1), примерно на середине, **помещают** ватный тампон, на который наносят несколько крупинок безводного CuSO_4 .
4. Отверстие пробирки (1) **закрывают** пробкой с газоотводной трубкой. Другой конец газоотводной трубки погружают в раствор известковой воды (1–2 мл) в пробирке (2).
5. Содержимое пробирки (1) осторожно **нагревают** вначале слабо, затем сильнее.
6. После того, как известковая вода помутнеет, газоотводную трубку **вынимают** из нее и прекращают нагревание.
7. **Опишите** изменения содержимого пробирки (1) и изменение цвета CuSO_4 .

II. Обнаружение галогена

Галогены обнаруживают по изменению цвета пламени при внесении в него медной проволоки с веществом (проба Бейльштейна) (стр. 26).

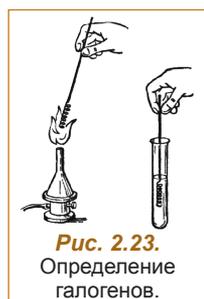


Рис. 2.23. Определение галогенов.

Порядок работы

1. **Скрути** в форме спирали конец медной проволоки.
2. **Прокали** этот конец в пламени спиртовки или газовой горелки до тех пор, пока цвет пламени не перестанет изменяться.
3. **Прикоснись** горячим концом проволоки к органическому веществу, содержащему галоген.
4. **Введи** конец проволоки с веществом в пламя спиртовки (рис. 2.23).
5. **Наблюдай** появление ярко-зеленой окраски пламени, обусловленной летучими галогенидами меди и свидетельствующей о наличии галогена в органическом веществе.
6. **Опиши** порядок работы, наблюдения и выводы в своей лабораторной тетради оформив их в виде следующей таблицы:

Оборудование и реактивы	Порядок работы. Схема установки	Наблюдения и их объяснение	Уравнения реакций. Выводы

2.1.10*.-
2.1.11*.

Расчётные задачи по общей формуле галогеноалканов, циклоалканов и уравнениям их реакций

I. Установление молекулярной формулы по массовой доле галогена и общей формуле галогеноалканов.

Задача 1

Хлоралкан содержит 38,38% Cl. Определите молекулярную формулу хлоралкана.

Дано: $\omega(\text{Cl}) = 38,38\%$	Решение: 1. Напишем общую формулу монохлоралканов: $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Cl}$.
Формула – ?	

2. Определим молекулярную массу хлоралкана по соотношению:

$$\omega(\text{E}) = \frac{n \cdot Ar(\text{E})}{Mr(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Cl})} \cdot 100\%, \text{ откуда}$$

$$Mr(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Cl}) = \frac{n \cdot Ar(\text{Cl}) \cdot 100\%}{\omega(\text{Cl})} = \frac{1 \cdot 35,5 \cdot 100\%}{38,38\%} = 92,5.$$

3. Вычислим молекулярную массу хлоралкана по общей формуле:

$$Mr(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Cl}) = 12n + 2n + 1 + 35,5 = 14n + 36,5.$$

4. Вычислим значение n из уравнения:

$$14n + 36,5 = 92,5 ; n = 4.$$

5. Подставим значение n в общую формулу: $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$.

От в е т : молекулярная формула хлоралкана $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$.

II. Расчёты по уравнению реакций получения галогеноалканов.

Задача 2

Вычислите объём метана и массу хлора, необходимых для получения 15,4 г тетрахлорметана.

Дано: $m(\text{CCl}_4) = 15,4 \text{ г}$	Решение: 1. Напишем уравнение реакции хлорирования метана: $\text{CH}_4 + 4\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CCl}_4 + 4\text{HCl}$
$V(\text{CH}_4) - ?$ $m(\text{Cl}_2) - ?$	2. Вычислим количества вещества тетрахлорметана, метана и хлора:

$$\nu(\text{CCl}_4) = \frac{m(\text{CCl}_4)}{M(\text{CCl}_4)} = \frac{15,4 \text{ г}}{154 \text{ г/моль}} = 0,1 \text{ моль}; \text{ из уравнения реакции следует:}$$

$$\nu(\text{CCl}_4) = \nu(\text{CH}_4) = 0,1 \text{ моль}; \nu(\text{CCl}_4) = 4\nu(\text{Cl}_2); \nu(\text{Cl}_2) = 0,4 \text{ моль}.$$

3. Определим объём метана из соотношения:

$$\nu(\text{CH}_4) = \frac{V(\text{CH}_4)}{V_m} \rightarrow V(\text{CH}_4) = \nu(\text{CH}_4) \cdot V_m; V(\text{CH}_4) = 0,1 \text{ моль} \cdot 22,4 \text{ л/моль} = 2,24 \text{ л}.$$

4. Вычислим массу хлора из соотношения:

$$\nu(\text{Cl}_2) = \frac{m(\text{Cl}_2)}{M(\text{Cl}_2)} \rightarrow m(\text{Cl}_2) = \nu(\text{Cl}_2) \cdot M(\text{Cl}_2); m(\text{Cl}_2) = 0,4 \text{ моль} \cdot 71 \text{ г/моль} = 28,4 \text{ г}.$$

От в е т : объём метана – 2,24 л, масса хлора – 28,4 г.

Задача 3

Циклоалкан имеет плотность по воздуху равную 2,896. Установите молекулярную формулу циклоалкана. Напишите его структурную формулу, зная, что его цикл не содержит боковых цепей.

Дано:
 $D_{(\text{возд.})} = 2,896$

Формула – ?

Решение:

1. Вычислим молекулярную массу циклоалкана по соотношению:

$$Mr = 29 \cdot D_{\text{возд}} = 29 \cdot 2,896 = 84.$$

2. Определим число атомов углерода по общей формуле циклоалканов:

$$Mr(C_n H_{2n}) = 12n + 2n = 14n, \text{ а } Mr(C_n H_{2n}) = 84; 14n = 84; n = 6.$$

Молекулярная формула циклоалкана – $C_n H_{2n} \rightarrow C_6 H_{12}$.

О т в е т : молекулярная формула циклоалкана $C_6 H_{12}$ – циклогексан, его структурная формула: .

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. При хлорировании алкана образуется только один галогеноалкан, содержащий 33,33% хлора. Установите молекулярную формулу алкана и напишите его структурную формулу.

(О.: $C_5 H_{12}$)

2. Массовая доля углерода в органическом веществе составляет 51,89%, хлора – 38,38%, всё остальное – водород. Плотность паров вещества по кислороду равна 2,89. Установите молекулярную формулу галогенопроизводного.

(О.: $C_4 H_9 Cl$)

3. Хлоралкан имеет молекулярную массу 237 и содержит 89,9% хлора. Какова его формула?

(О.: $C_2 Cl_6$)

4. Вычислите массу тетрахлорметана, который может получиться из 2,24 л метана и 11,2 л хлора.

(О.: 15,4 г)

5. Вычислите массу хлорэтана, полученного хлорированием 530 л этана (н. у.).

(О.: 1,53 кг)

6. При горении одного объёма паров циклоалкана расходуется 9 объёмов кислорода. Какова формула циклоалкана?

(О.: $C_6 H_{12}$)

7. Плотность паров органического вещества по воздуху равна 4,81 и оно содержит 17,27% углерода. При анализе из 2,78 г вещества получили 3,76 г AgBr. Атомное отношение C:H для вещества равно 2:3. Определите молекулярную формулу вещества.

(О.: $C_2 H_3 O_2 Br$)

2.1.12*.

ЗАВЕРШАЮЩАЯ ОЦЕНКА ЗНАНИЙ

Реальный профиль

- Дай определение понятиям:
 - алканы, *галогеноалканы, циклоалканы;
 - гомологический ряд, гомологическая разность;
 - *изомерия, изомер;
 - Объясни:
 - Связями какого типа образованы молекулы соединений: этан, *бромэтан, циклогексан?
 - *В чем различие между реакцией дегидрирования и реакцией галогенирования алкана? Приведи примеры этих реакций.
 - Какие из данных веществ (назови их) являются гомологами и какие – изомерами?
- 1) $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{CH}_3$; 2) $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$; 3) 
- 4) $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{CH}_2 - \text{Cl}$; 5) ; 6) $\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2$; 7)* $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}_2}$;
- 8) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$.
- Выполни следующие задания:
 - Напиши структурные формулы следующих соединений: а) 2,2,4-триметилгексан; *б) 2-бром-3-метилпентан; в) метилциклобутан; г) 2-метил-3-этилпентан.
 - Углеводород 2,2,3-триметилбутан является представителем гоомологического ряда с общей формулой: а) $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$; б) $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$; в) C_nH_{2n} .
 - Определи число первичных, вторичных, третичных и четвертичных атомов углерода в молекуле 2,2,4-триметилпентана.
 - Напиши реакции и назови углеводороды, которые получаются при:
 - обработке смеси бромэтана и 2-бромпропана металлическим натрием;
 - нагревании смеси соли $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$ со щелочью.
 - Выбери правильный ответ:
 - В молекуле метана четыре орбитали атома углерода являются: а) разными; б) одинаковыми.
 - Химические связи в алканах являются: а) ионными; б) ковалентными.
 - Атом углерода имеет тетраэдрическое строение: а) только в метане; б) во всех алканах.
 - Связь С–Н в галогеноалканах: а) неполярна; б) сильно поляризована.
 - Напиши уравнения реакций следующих превращений:

$$\text{C} \rightarrow \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{Br} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \rightarrow * \text{C}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{CO}_2$$
 - Реши задачу:

При сгорании 7,2 г органического вещества в кислороде образовалось 10,8 г воды. Образовавшийся оксид углерода (IV) был барботирован в известковую воду $\text{Ca}(\text{OH})_2$, при этом образовался осадок массой 50 г. Плотность паров вещества по воздуху равна 2,483. Установите формулу органического вещества. (О.: C_5H_{12})

2.2.

Ненасыщенные углеводороды

2.2.1.

Алкены

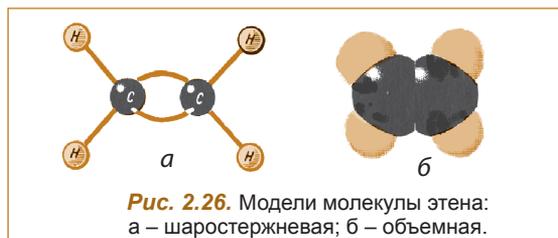
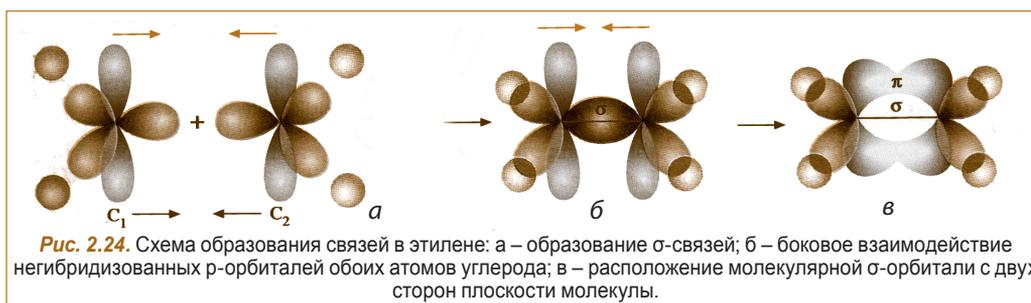
Определение, *строение

Ненасыщенные ациклические углеводороды, молекулы которых содержат одну двойную $\text{C}=\text{C}$ связь и состав которых соответствует формуле C_nH_{2n} , где $n = 2, 3, 4$ и т.д., называются **алкенами**.

☉ Какой класс соединений имеет такую же общую формулу? Чем они различаются?

Углеродный скелет простейшего алкена – этилена или этена (C_2H_4), образован двумя атомами углерода в состоянии sp^2 -гибридизации (рис. 2.24,а), соединенными одной простой $\sigma\text{C}-\text{C}$ (sp^2-sp^2) связью. Эта связь является результатом взаимодействия двух гибридных орбиталей – по одной от каждого атома. Другие две sp^2 -орбитали каждого атома углерода участвуют в образовании простых $\sigma\text{C}-\text{H}$ (sp^2-s) связей с атомами водорода, образуя в итоге четыре σ -связи (рис. 2.24,б).

Благодаря форме и расположению sp^2 -гибридных орбиталей оба атома углерода и четыре атома водорода, составляющих молекулу, находятся в одной плоскости, образуя валентные углы 120° .



В атомах углерода есть по одной негибризованной р-орбитали, симметричной относительно ядра. Эти орбитали, располагаясь параллельно друг другу, взаимодействуют между собой, образуя вторую связь между атомами углерода – π -связь (рис. 2.24,в). Двойная связь состоит, таким образом, из двух связей – прочной σ -связи и менее прочной π -связи. Молекулярная π -орбиталь, обеспечивающая π -связь, состоит из двух частей, расположенных по разные стороны молекулы и лежащих в плоскости, перпендикулярной плоскости молекулы (рис. 2.25).

Строение молекулы этена может быть изображено как шаростержневой, так и объемной моделями (рис. 2.26).

Образование π -связи приводит к большему сближению атомов углерода в алкенах по сравнению с алканами: расстояние между ядрами атомов углерода в алканах составляет **0,154 нм**, в алкенах (C=C связь) – **0,134 нм**.

Гомология, номенклатура и изомерия

Гомологический ряд алкенов начинается с этена. Прибавляя гомологическую разность $-\text{CH}_2-$, можно вывести остальные гомологи этого ряда.

Согласно номенклатуре IUPAC, **систематическое название** алкенов образуется из названия соответствующего алкана заменой окончания *-ан* на *-ен*, с указанием номера атома углерода, с которого начинается двойная связь. Для разветвлённых алкенов названия составляют по следующим правилам IUPAC:

1	Выбирают самую длинную углеродную цепь, содержащую двойную связь. Эта цепь называется главной. Её нумеруют так, чтобы атом углерода, с которого начинается двойная связь, получил наименьший номер.
2	Приоритет алкильных групп и галогенов определяется алфавитом.
3	В алфавитном порядке записывают названия всех радикалов, образующих ответвления. Перед названием каждого радикала обозначают цифрой его положение в главной цепи. При необходимости употребляют приставки <i>ди-</i> , <i>три-</i> и т. д. Далее записывают корень названия соответствующего алкана, затем цифру, указывающую положение двойной связи, и в конце – окончание <i>-ен</i> .
4	Все части названия соединяют знаками препинания: между цифрами ставят запятую, между цифрой и буквой – черточку.

Для некоторых алкенов сохраняются их несистематические названия – этилен, пропилен. Для алкенов характерны следующие типы изомерии: углеродного скелета, положения двойной связи, *функциональная (с циклоалканами) и *геометрическая.

Таблица 3.1. Номенклатура и изомерия алкенов

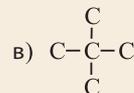
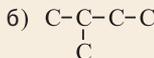
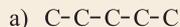
Молекулярная формула	Структурная формула	Тип изомерии	Номенклатура IUPAC	
			Систематическое название	Несистематическое название
C_2H_4	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	–	Этен	Этилен
C_3H_6	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	а) *функциональная с циклопропаном;	Пропен	Пропилен
C_4H_8	$\left\{ \begin{array}{l} \overset{4}{\text{CH}_3}-\overset{3}{\text{CH}_2}-\overset{2}{\text{CH}}=\overset{1}{\text{CH}_2} \\ \overset{1}{\text{CH}_3}-\overset{2}{\text{CH}}=\overset{3}{\text{CH}}-\overset{4}{\text{CH}_3} \\ \text{H}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{б} \\ \text{в} \end{array}$	а) *функциональная с циклобутаном; б) положения функциональной группы (двойной связи); в) углеродного скелета.	Бут-1-ен Бут-2-ен 2-Метилпропен	 ♦ Изобутилен

Одновалентный радикал, образованный из этена ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), называется **винил.

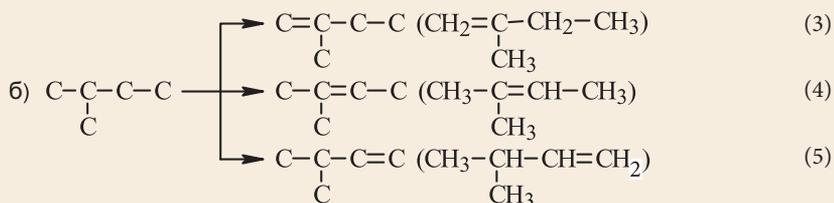
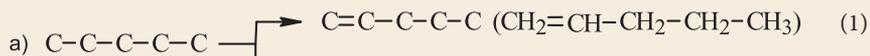
Алгоритм составления структурных формул изомеров алкенов

Пример: Написать структурные формулы алкенов состава C_5H_{10} .

Решение: **1** Напишем все возможные углеродные скелеты линейной и разветвлённой структуры:



2 Обозначим все возможные позиции двойной связи для случаев «а» и «б» (почему это невозможно для случая «в»?):



Ответ: таким образом, алкен C_5H_{10} имеет 5 структурных изомеров.

2.2.2.**Методы получения алкенов**

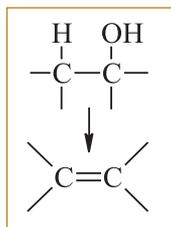
Алкены являются ценным сырьем для химической промышленности. Они редко встречаются в природе, поэтому их получают разными методами.

Чаще всего алкены получают в результате реакций элиминирования.

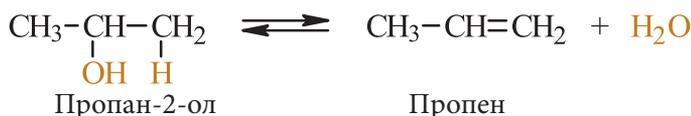
Элиминирование – это реакция, в которой два атома или две группы отщепляются от двух соседних атомов углерода насыщенного соединения с образованием π -связи.

Для получения алкенов реакцией элиминирования могут быть взяты исходные вещества различных классов – алканы, спирты, галогеноалканы и др.

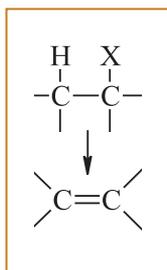
1. При дегидратации спиртов происходит отщепление гидроксилгруппы и атома водорода от соседних атомов углерода с образованием между ними двойной связи:



Катализаторами этой реакции являются минеральные кислоты (H_2SO_4 , H_3PO_4).



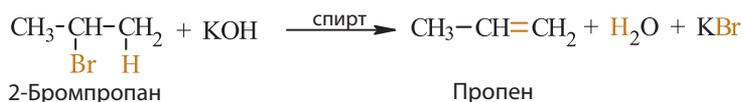
***2.** Дегидрогалогенирование моногалогенопроизводных также приводит к образованию алкенов (см. стр. 55).



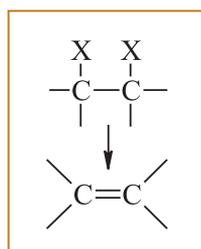
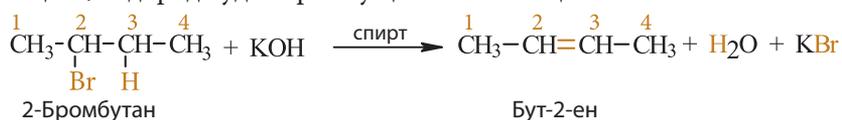
*Отщепление галогеноводорода обычно проводят действием спиртового раствора щелочи (KOH, NaOH):



В молекуле 2-бромпропана атом водорода отщепляется с равной вероятностью от любого соседнего атома углерода, поскольку они равноценны:



*В случае несимметричных алкилгалогенидов атом водорода отщепляется преимущественно от того атома углерода, который связан с меньшим числом атомов водорода. Это правило было установлено А. Зайцевым (1875). Например, для 2-бромбутана возможно отщепление водорода как от атома С-1, так и от атома С-3. Согласно правилу Зайцева, водород будет преимущественно отщепляться от атома С-3:

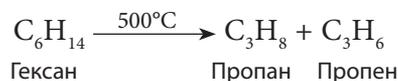


Задание 2.13. Напиши схемы реакций дегидрогалогенирования 2-бром-2-метилбутана. Назови продукты реакций.

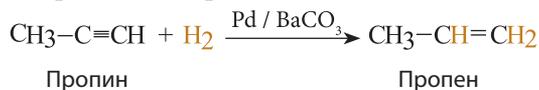
3. *Дегалогенирование vicинальных дигалогенопроизводных проводят действием металлов (Zn). В результате отщепления двух атомов галогена образуется двойная связь:



4. *Термический крекинг высших алканов нефти (600-900°C) является промышленным методом получения низших алкенов:



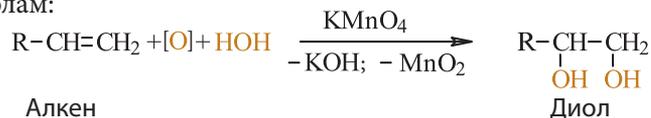
5. *Частичное гидрирование соединений с тройной связью может служить методом получения алкенов. Для того, чтобы избежать образования алканов, применяют катализатор с пониженной активностью («отравленный» палладий), называемый катализатором Линдлара:



Реакции окисления

Алкены окисляются легче алканов. Природа продуктов окисления зависит от структуры алкена, природы окислителя и условий реакции (температура, концентрация реагентов, кислотность среды).

5. *Окисление с разрывом π -связи (мягкое окисление) действием нейтрального или слабощелочного раствора перманганата калия (реактива Байера) приводит к диолам:



Реакция с водным раствором перманганата калия является другой качественной реакцией на двойную $\text{C}=\text{C}$ связь (обесцвечивание раствора перманганата калия с образованием бурого осадка MnO_2).

Задание 2.15. Напиши полную реакцию мягкого окисления этена.

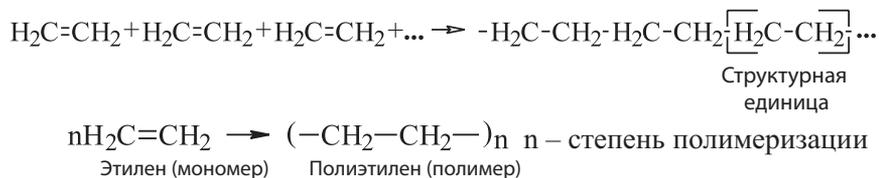
6. Полное окисление (горение). При горении алкены, как и другие углеводороды, образуют оксид углерода (IV) и воду:



Общее уравнение горения алкенов таково:



7. Полимеризация. Молекулы алкенов способны последовательно соединяться за счёт разрыва π -связей. Продукты этой реакции – полимеры, имеют тот же элементный состав, что и исходные алкены:

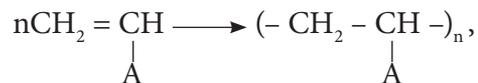


Реакция полимеризации – это последовательное присоединение одинаковых молекул друг к другу с образованием большой молекулы (макромолекулы).

Вещество, вступающее в реакцию полимеризации, называется **мономером**, а степень полимеризации (n) представляет собой среднее число молекул мономера, соединённых в макромолекуле.

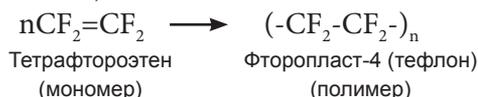
Наиболее распространён самый простой полимер – полиэтилен. Его мировое производство превышает 15 млн. тонн в год. Главный источник этилена – нефтеперерабатывающие заводы, где он получается как побочный продукт крекинга нефти. В качестве мономеров применяют также различные производные этилена общей формулы $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{A}$, так называемые **винильные мономеры** (в их молекулах имеется винильная группа $\text{CH}_2=\text{CH}-$). Благодаря винильной группе эти вещества могут полимеризоваться подобно этилену.

Процесс полимеризации может быть схематически представлен следующей схемой:



где А = Н (этилен-полиэтилен), СН₃ (пропилен-полипропилен), Сl (винилхлорид-поливинилхлорид), С₆Н₅ (стирол-полистирол), СN (акрилонитрил-полиакрилонитрил) и др.

*Особое место занимают фторпроизводные этена, при полимеризации которых получают полимеры (фторопласты):



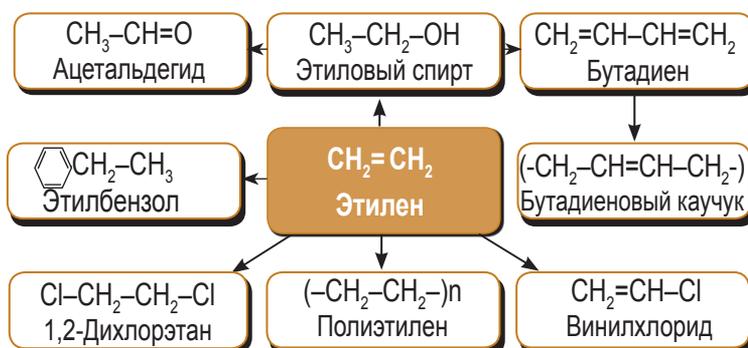
Фторопласты обладают высокой химической инертностью. Их производят в больших количествах, из них изготавливают электроизоляционные материалы, коррозионностойкие трубопроводы, реакторы для химических производств, а также бытовые предметы с тефлоновым покрытием – кастрюли, сковороды, утюги и др.

Важнейшие алкены и их применение

Этилен в промышленности получают из газов крекинга нефти. Из него получают различные органические вещества, например, этиловый спирт, диэтиловый эфир, этиленгликоль, 1,2-дихлорэтан (растворитель) (схема 2.3). Из этилена производят также в больших количествах пластические массы (рис. 2.27).

Пропилен (СН₃-СН=СН₂) получают при крекинге нефти. Из пропилена производят много различных продуктов.

Схема 2.3. Продукты, получаемые из этилена



Задание 2.16. Составь аналогичную схему под рубрикой «Продукты, получаемые из пропена».



Рис. 2.27. Применение этилена и его производных:

1 – ускоритель созревания овощей и фруктов;
2 – растворители;
3, 4 – пластмассы.

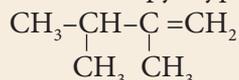
ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Дай определение понятиям:

- а) реакция присоединения, *правило Марковникова;
 б) реакция полимеризации, мономер, макромолекулярное соединение (полимер).

2. Напиши:

- а. название алкена со структурной формулой:

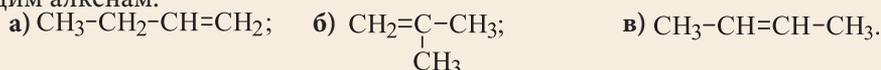


- б. структурные формулы алкенов по их названиям:

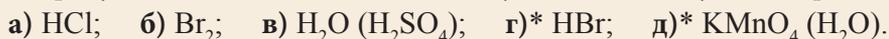
- 1)* 4,4-диметил-2-этилгекс-1-ен;
 2)* 4,4-диметил-3-этилпент-2-ен;
 3) 2,3-диметил-бут-2-ен.

3. Назови:

А. Продукты реакции присоединения брома и бромоводорода к следующим алкенам:



Б. Продукты взаимодействия 2-метил-бут-2-ена со следующими реагентами:



5. Отметь против каждого утверждения его истинность или ложность

(в соответствующей клетке напиши букву **И** (истинно) или **Л** (ложно)):

- | | И | Л |
|--|--------------------------|--------------------------|
| а) Углеводороды, содержащие одну двойную связь, называются алкенами. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| б) Алкены участвуют только в реакциях присоединения. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| в) Этен обесцвечивает бромную воду. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| г) *Присоединение галогеноводородов к несимметричным алкенам происходит по правилу Марковникова. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |

5. Заполни свободные места в следующих утверждениях:

- А. Присоединение хлороводорода к несимметричным алкенам происходит по правилу и водород присоединяется к углероду
 Б. Алкены превращаются в алканы в реакциях
 В. *В молекуле этена связи $\sigma(\text{C}-\text{C})$ и $\sigma(\text{C}-\text{H})$ лежат в одной плоскости под углами , а π -связь лежит в плоскости.
 Г. *Для алкенов характерны следующие типы изомерии:
 Д. Для идентификации алкенов применяется реакция

6. Реши задачу:

У углеводорода, содержащего 85,72% С и 14,28% Н, плотность паров по водороду равна 35. Установите его молекулярную формулу. Напишите и назовите все изомеры такого состава.

(O.: C_5H_{10})

2.2.4.

Получение этилена
и изучение его свойств

Практическая работа №2

Приборы и принадлежности: спиртовка или газовая горелка, спички, металлический штатив с держателем, штатив с пробирками, газоотводная трубка с пробкой, кусочки битого фарфора или песок.

Реактивы: этиловый спирт, концентрированная серная кислота, бромная вода, разбавленный раствор перманганата калия.

При нагревании смеси этилового спирта и концентрированной серной кислоты вначале образуется этилсерная кислота (сложный эфир):

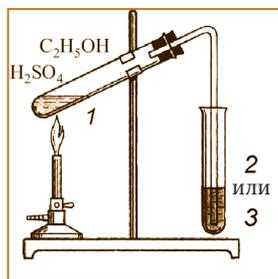
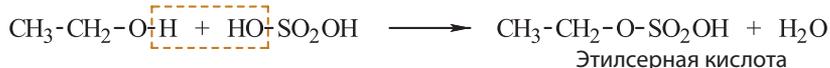


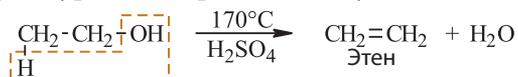
Рис. 2.28. Получение этилена.

При нагревании образовавшегося сложного эфира с избытком серной кислоты до 170°C образуется этилен:



Серная кислота выделяется в неизменном виде, следовательно, она играет роль катализатора.

Суммарное уравнение реакции получения этилена:



Порядок работы

1. **Налей** в пробирку (1) 1 мл этилового спирта.
2. **Осторожно добавь** 2 мл концентрированной серной кислоты.
3. **Опусти** в полученную смесь несколько кусочков битого фарфора (для равномерного кипения).
4. **Закрой** пробирку пробкой с газоотводной трубкой и закрепи ее в штативе с помощью держателя (рис. 2.28).
5. **Налей** в пробирку (2) 2 мл бромной воды, а в пробирку (3) – 2 мл 0,5% раствора перманганата калия.
6. **Нагрей** пробирку (1), соблюдая при этом правила нагревания.
7. **Погрузи** свободный конец газоотводной трубки в бромную воду в пробирке (2) и пропускай через нее этилен до обесцвечивания раствора, затем то же самое проделай с раствором перманганата калия в пробирке (3).
8. **Убери** пробирку (3) и поднеси к концу газоотводной трубки зажженную спичку.
9. **Обрати** внимание на характер горения этилена.
10. **Перепиши** в тетрадь эту таблицу и заполни ее – запиши свои наблюдения и выводы, которые ты сделал во время проведения эксперимента.

Приборы и реактивы	Порядок работы, схема прибора	Наблюдения и их объяснение	Уравнения реакций и выводы

2.2.5.-2.2.6.

Расчётные задачи по общей формуле алкенов и уравнениям их реакций

I. Установление молекулярной формулы по относительной плотности или по объёму (н. у.) и общей формуле алкенов.

Задача 1

Относительная плотность алкена по воздуху равна 2,42. Установите молекулярную формулу алкена.

Дано:
 $D_{(\text{возд})} = 2,42$
 Формула – ?

Решение:

1. **Запишем** общую формулу алкенов: C_nH_{2n} .
2. **Вычислим** молекулярную массу алкена по формуле:

$$D_{(\text{возд})} = \frac{Mr(C_nH_{2n})}{Mr_{(\text{возд})}}, \text{ откуда}$$

$$Mr(C_nH_{2n}) = Mr_{(\text{возд.})} \cdot D_{(\text{возд.})} = 29 \cdot 2,42 = 70.$$

3. **Определим** число атомов углерода по соотношению:

$$Mr(C_nH_{2n}) = 12n + 2n = 14n, 14n = 70; n=5.$$

Молекулярная формула – C_5H_{10}

От в е т: молекулярная формула алкена – C_5H_{10} .

Задача 2

Газообразное вещество, обесцвечивающее бромную воду, содержит 85,7% С и 14,3%. Проба этого вещества массой 5,25 г имеет объём 2,8 л (н. у.). Напишите структурную формулу этого вещества.

Дано:
 $\omega(C) = 85,7\%$
 $\omega(H) = 14,3\%$
 $m(\text{в-ва}) = 5,25 \text{ г}$
 $V(\text{в-ва}) = 2,8 \text{ л}$
 Вещество обесцвечивает бромную воду

Структурная формула – ?

Решение:

1. **Проверим**, содержит ли вещество другие элементы:

$$\omega(C) + \omega(H) = 85,7\% + 14,3\% = 100\%$$

Вывод – вещество является углеводородом.

2. **Вычислим** молекулярную массу $M(C_xH_y)$ из соотношения: $M(C_xH_y)$ 42 г/моль.

$$\frac{m(C_xH_y)}{M(C_xH_y)} = \frac{V(C_xH_y)}{V_m} \rightarrow M(C_xH_y) = \frac{m(C_xH_y) \cdot V_m}{V(C_xH_y)}$$

$$M(C_xH_y) = \frac{5,25 \text{ г} \cdot 22,4 \text{ л/моль}}{2,8 \text{ л}} = 42 \text{ г/моль.}$$

3. **Допустим**, что масса пробы равна 100 г. Тогда:

$$m(E) = \frac{\omega(E) \cdot 100 \text{ г}}{100\%}; m(E) = \omega(E); m(C) = 85,7 \text{ г}; m(H) = 14,3 \text{ г}$$

4. **Вычислим** количества вещества углерода и водорода:

$$v(C) = \frac{m(C)}{M(C)}; \quad v(C) = \frac{85,7 \text{ г}}{12 \text{ г/моль}} = 7,14 \text{ моль.}$$

$$v(H) = \frac{m(H)}{M(H)}; \quad v(H) = \frac{14,3 \text{ г}}{1 \text{ г/моль}} = 14,3 \text{ моль}; x : y = 1 : 2$$

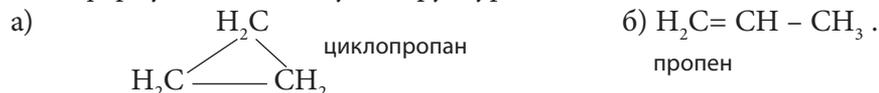
5. Таким образом, эмпирическая формула – CH_2 и $\text{Mr}(\text{CH}_2) = 12 + 2 = 14$.

6. Определим реальную формулу $(\text{CH}_2)_n$, пользуясь отношением:

$$n = \frac{\text{Mr}(\text{C}_x\text{H}_y)}{\text{Mr}(\text{CH}_2)}; \quad n = \frac{42}{14} = 3. \text{ Реальная формула } (\text{CH}_2)_3.$$

Молекулярная формула C_3H_6 .

Этой формуле соответствуют структуры:



7. Вещество, обесцвечивающее бромную воду – пропен C_3H_6 (с двойной связью).

Ответ: вещество C_xH_y имеет формулу C_3H_6 и его структура $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$.

II. Установление молекулярной формулы по относительной плотности алкена и по продуктам его горения.

Задача 3

Углеводород имеет плотность по водороду равную 28. Продукты его сгорания были пропущены вначале через сосуд с концентрированной серной кислотой, затем – через сосуд с раствором гидроксида кальция. Масса первого сосуда увеличилась на 7,2 г, во втором – образовалось 40 г карбоната кальция. Установите формулу углеводорода.

Дано:

$$D_{\text{H}_2} = 28$$

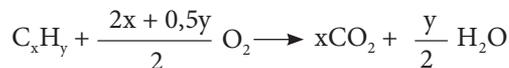
$$\Delta m(\text{сосуд I}) = 7,2 \text{ г}$$

$$m(\text{осадка}) = 40 \text{ г}$$

Формула – ?

Решение:

1. Напишем уравнение горения углеводорода C_xH_y и реакций взаимодействия продуктов сгорания:



Серная кислота поглотила воду, что привело к увеличению её массы на 7,2 г, т. е. $m(\text{H}_2\text{O}) = 7,2 \text{ г}$; $v(\text{H}_2\text{O}) = 7,2 \text{ г} : 18 \text{ г/моль} = 0,4 \text{ моль}$; $v(\text{H}) = 0,4 \text{ моль} \cdot 2 = 0,8 \text{ моль}$.

$$v(\text{H}_2\text{O}) = \frac{7,2 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 0,4 \text{ моль}; \quad v(\text{H}) = 0,4 \text{ моль} \cdot 2 = 0,8 \text{ моль}.$$

Во втором сосуде поглощённый CO_2 образовал осадок CaCO_3 .

$$M(\text{CaCO}_3) = 100 \text{ г/моль}.$$

Таким образом, осадок – это CaCO_3 массой 40 г; $M(\text{CaCO}_3) = 100 \text{ г/моль}$.

$$v(\text{CaCO}_3) = \frac{40 \text{ г}}{100 \text{ г/моль}} = 0,4 \text{ моль}; \quad v(\text{C}) = v(\text{CaCO}_3) = 0,4 \text{ моль}.$$

2. Установим эмпирическую формулу углеводорода C_xH_y :

$x : y = v(\text{C}) : v(\text{H}) = 0,4 \text{ моль} : 0,8 \text{ моль} = 1 : 2$. Эмпирическая формула CH_2 .

3. Вычислим молекулярную массу углеводорода по соотношению:

$$\text{Mr}(\text{C}_x\text{H}_y) = \text{Mr}(\text{H}_2) \cdot D_{\text{H}_2} = 2 : 28 = 56,$$

молекулярная масса по эмпирической формуле $\text{Mr}(\text{CH}_2) = 14$.

4. Установим молекулярную формулу углеводорода:

$$\frac{\text{Mr}_{(\text{реал.})}}{\text{Mr}_{(\text{э.ф.})}} = \frac{56}{14} = 4. \text{ Молекулярная формула } (\text{CH}_2) \cdot 4 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8.$$

Ответ: молекулярная формула углеводорода C_4H_8 .

III. *Установление объёмной доли алкена в смеси углеводородов.

Задача 4

Через 40 г бромной воды, содержащей 4% брома, барботировали 448 мл (н. у.) смеси пропана и пропена. Определите объёмы пропана и пропена в исходной смеси.

Дано:

$$V(C_3H_8 + C_3H_6) = 0,448 \text{ л}$$

$$m(\text{р-ра}) = 40 \text{ г}$$

$$\omega(\text{Br}_2) = 4\%$$

$$V(C_3H_8) = ?$$

$$V(C_3H_6) = ?$$

Решение:

1. Определим массу и количество вещества брома в растворе:

$$\omega = \frac{m(\text{в-ва.})}{m(\text{р-ра.})} \cdot 100\% \rightarrow m(\text{Br}_2) = \frac{\omega \cdot m(\text{р-ра.})}{100\%}$$

$$m(\text{Br}_2) = \frac{4\% \cdot 40 \text{ г}}{100\%} = 1,6 \text{ г}$$

$$\nu(\text{Br}_2) = \frac{m(\text{Br}_2)}{M(\text{Br}_2)} = \frac{1,6 \text{ г}}{160 \text{ г/моль}} = 0,01 \text{ моль}$$

2. Напишем уравнение реакции: $C_3H_6 + Br_2 \rightarrow C_3H_6Br_2$

3. Определим количество вещества и объём пропена из уравнения реакции:

$$\nu(C_3H_6) = \nu(Br_2) = 0,01 \text{ моль}; 0,01 \text{ моль} \cdot 22,4 \text{ л/моль} = 0,224 \text{ л.}$$

4. Вычислим объём пропана:

$$V(C_3H_8) = V(\text{смеси}) - V(C_3H_6) = 0,448 \text{ л} - 0,224 \text{ л} = 0,224 \text{ л.}$$

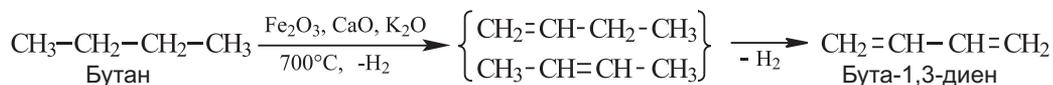
От в е т: исходная смесь состояла из одинаковых объёмов пропана и пропена, равных 224 мл.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

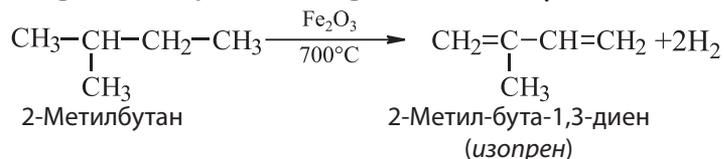
1. Ненасыщенный углеводород содержит 85,71% углерода и имеет относительную плотность по воздуху 2,414. Какова его молекулярная формула? (О.: C_5H_{10})
2. Дихлорэтан применяется как растворитель для органических соединений и как чистящее средство для тканей. Какие массы этена и хлора необходимы для получения 3,96 кг 1,2-дихлорэтана?..
(О.: 1,12 кг C_2H_4 и 2,84 кг хлора)
3. Какой объём оксида углерода (IV) (н. у.) образуется при горении 2,8 г бут-2-ена?
(О.: 4,48 л)
4. *Смесь этана и этена объёмом 400 мл (н. у.) обесцветила 80 г 2% бромной воды. Вычислите объёмную долю этена в смеси.
(О.: 56%)
5. Для обесцвечивания 400 г бромной воды необходимо 2,24 л (н. у.) этена. Вычислите концентрацию бромной воды.
(О.: 4%)
6. На горение газообразного алкена необходим объём кислорода в 6 раз больший, чем объём алкена. Какова молекулярная формула алкена?
(О.: C_4H_8)
7. *Массы углерода и водорода в алкене относятся как 6:1. Напишите структурные формулы трёх алкенов, соответствующих этому отношению.
8. При взаимодействии 672 мл (н. у.) алкена с бромом образовалось 6,06 г продукта реакции. Установите молекулярную формулу алкена и объём воздуха (н. у.), необходимый для сгорания 2 молей этого алкена.
(О.: C_3H_6 ; 1066 л воздуха)

Методы получения

Бутадиен и изопрен получают в промышленности дегидрированием алканов, выделяемых из газов крекинга нефти. Эти газы пропускают при 600-700°C над катализатором Fe_2O_3 , содержащим добавки оксидов калия и кальция:



Таким же образом получают изопрен (2-метилбута-1,3-диен):

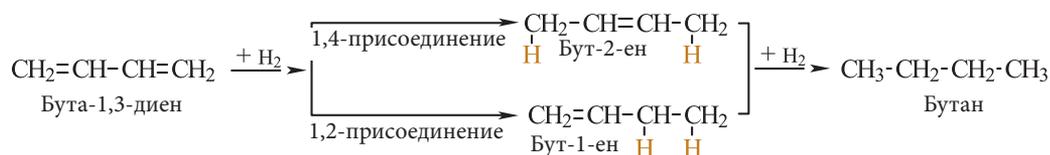


Бута-1,3-диен – газ с температурой кипения -5°C . Гомолог бутадиена – изопрен, кипит при $+34^\circ\text{C}$. Оба они нерастворимы в воде, хорошо растворимы в органических растворителях.

Химические свойства

Для диенов, как и для алкенов, характерны реакции присоединения. Диены с сопряженными двойными связями могут давать продукты как 1,4-присоединения (по концам системы сопряжения), так и продукты 1,2-присоединения. Направление присоединения (1,2 или 1,4) определяется условиями реакции.

1. Присоединение водорода, получаемого действием кислоты на металл, дает продукт 1,4- или 1,2-присоединения:

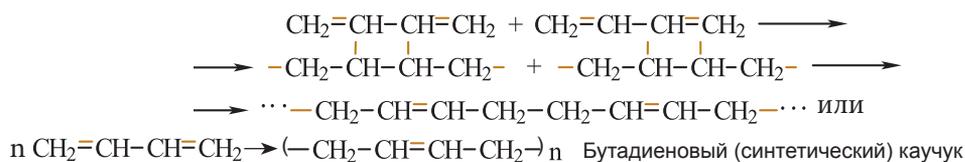


2. Бутадиен горит светящимся пламенем с образованием CO_2 и воды.

Задание 2.17. Напиши уравнение горения бута-1,3-диена.

3. Реакции полимеризации характерны и для диенов с сопряженными двойными связями. Эти реакции широко применяются в промышленности для получения синтетических каучуков.

Процесс 1,4-полимеризации бутадиена, не вдаваясь в детали механизма, можно представить в виде следующей схемы:



Первым, кто предложил получать синтетический каучук в промышленных масштабах, был русский ученый С. Лебедев.

Промышленный бутадиеновый каучук обладает эластичностью, т. е. способностью изменять форму под действием внешнего усилия, например, растягиваться или сжиматься, и возвращаться к первоначальной форме при снятии усилия. Кроме того, он непроницаем для газа и воды, однако менее эластичен и менее прочен, чем натуральный каучук.

Состав и структура натурального каучука

Натуральный каучук получают из латекса – млечного сока, представляющего коллоидный раствор каучука, собираемого с некоторых растений, чаще всего с бразильской гевеи. Для сбора латекса на стволах растения делают надрезы, из которых вытекает сок, содержащий около 30-40% каучука, воду (60%), растительные смолы и минеральные вещества. Из этого сока – латекса, путём обработки уксусной или муравьиной кислотами, выделяют каучук. Далее его подвергают механической обработке, растягивают в листы и сушат. Доказано, что натуральный каучук является полимером изопрена.

Натуральный каучук является полимером. Его формула $(C_5H_8)_n$, где n имеет очень большую величину:

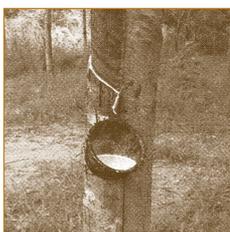
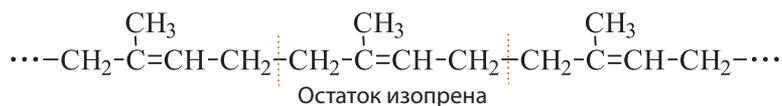


Рис. 2.29.

Каучуковое дерево

Свойства. Сырой каучук имеет желтоватый цвет, полупрозрачен и эластичен. При низких температурах (0-5°C) он теряет эластичность и становится непрозрачным. Под действием внешней силы каучук удлиняется (до 400-800%) и при снятии силы возвращает свою форму. Высокая эластичность каучука обусловлена нитевидной формой его молекул. Небольшие участки его макромолекул под действием теплового движения могут свободно вращаться вокруг связей C–C. В результате молекула принимает форму клубка. При растяжении клубки разворачиваются и материал принимает новую форму.

ДЕМОНСТРАЦИОННЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

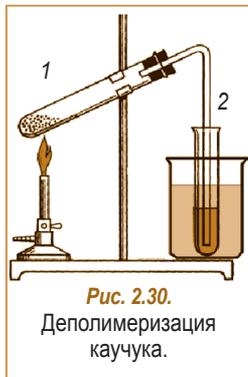


Рис. 2.30.

Деполимеризация каучука.

Деполимеризация натурального каучука

1. **Внеси** в пробирку (1) кусочек натурального каучука и закрой ее пробкой с газоотводной трубкой (рис. 2.30).
2. **Вставь** свободный конец газоотводной трубки в другую пробирку (2) (приемник), находящуюся в стакане с холодной водой.
3. **Нагревай** пробирку с каучуком (1), наблюдай разложение полимера и конденсацию продуктов разложения в приемнике.
4. **Прекрати** нагревание. Содержимое приемника проверь на наличие непредельных соединений с помощью бромной воды.



Рис. 2.31. Применение каучука: 1 – плащи; 2 – изоляция кабелей; 3 – защитные перчатки; 4 – резиновые сапоги; 5 – стирательные резинки; 6 – автомобильные шины.

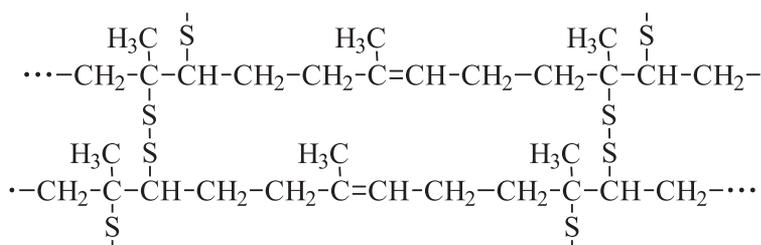
В вытянутом состоянии макромолекулы каучука принимают форму, близкую к линейной, выстраиваясь параллельно друг другу.

При нагревании становится возможным перемещение макромолекул относительно друг друга. Каучук становится пластичным, теряет способность возвращать исходную форму.

Натуральный каучук нерастворим в спирте и ацетоне. В бензоле и других углеводородах он сильно набухает и в конечном итоге растворяется. Растворы каучука очень вязкие.

Находясь долгое время на воздухе, натуральный каучук становится липким и теряет эластичность. Для того, чтобы это не происходило, каучук подвергают **вулканизации**.

Для вулканизации каучук смешивают с серой (1-5%) и нагревают до 130-140°C. Сера реагирует с макромолекулами каучука, образуя между ними дисульфидные мостики C-S-S-C:



В вулканизованном каучуке макромолекулы не могут перемещаться относительно друг друга. Каучук теряет пластичность, не размягчается в тепле, становится более прочным на разрыв, меньше набухает в растворителях. Когда мостиков C-S-S-C мало, макромолекулы сохраняют способность сворачиваться в клубки, материал остается эластичным. Он называется *резиной*. Каучук, вулканизованный большим количеством серы (30-40%), называется *эбонитом*, это твердый и прочный материал.

Бутадиен, 2-метилбутадиен (изопрен) и 2-хлоробутадиен (хлоропрен) при полимеризации дают материалы подобные натуральному каучуку. Такие материалы называются *эластомерами* или *синтетическими каучуками*.

Натуральный и синтетический каучуки находят широкое применение. Из них изготовляют автомобильные шины, перчатки, медицинские изделия, трансмиссионные ремни и ленты, игрушки, бытовые изделия и др. (рис. 2.31).

Знаешь ли ты, что...

На протяжении 20 лет, с одного каучуконосного дерева можно получать каждый год до 400 кг каучука.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Дай определение понятия: алкадиены.
2. Объясни:
 - а) номенклатуру и изомерию алкадиенов;
 - б) состав и строение натурального каучука.
 - в) *систематические названия углеводородов;

$$1) \text{CH}_2 = \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} = \text{CH}_2; \quad 2) \text{CH}_3 - \underset{\text{H}_2\text{C}=\text{CH}}{\text{C}} = \text{CH}_2; \quad 3) \text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$$
3. Напиши уравнения реакций и назови их продукты:
 - а) 2-метил-пента-1,3-диен + H₂ →
 - б) *полимеризация 2-хлорбута-1,3-диена (хлоропрена) →
4. Напиши и назови изомеры положения двойных связей алкадиенов C₆H₁₀.
5. *Сравни структуры ненасыщенных углеводородов состава C₅H₁₀ и C₅H₈. К каким гомологическим рядам они относятся? Укажи их общие химические свойства.
6. Напиши схемы реакций следующих превращений:
 - а) пента-1,3-диен → пентан;
 - б) C₂H₄ → C₂H₅OH → C₄H₆ → синтетический каучук;
 - *в) C₄H₁₀ → C₄H₈ → C₄H₆ → 1,4-дихлор-бут-2-ен.
7. *Выбери:

Какое из следующих утверждений относится к соединению: $\text{CH}_2 = \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} = \text{CH}_2$

 - а) это соединение – алкадиен;
 - б) оно способно полимеризоваться;
 - в) оно является изомером бута-1,3-диена;
 - г) оно обесцвечивает бромную воду.
8. Заполни свободные места в следующих утверждениях:
 - а. Общая формула алкадиенов –
 - б. Присоединение одного моля водорода к бута-1,3-диену приводит к
 - в. Изопрен является бута-1,3-диена.
 - г. Каучук применяется в следующих областях:
 - д. *Бута-1,3-диен является алкадиеном с двойными связями.
9. Отметь против каждого утверждения его истинность или ложность (в соответствующей клетке напиши букву **И** (истинно) или **Л** (ложно)):

	И	Л
а. 2-Метилбута-1,3-диен является мономером изопренового каучука.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
б. Алкадиены и алкены имеют общие свойства.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
в. Бута-1,3-диен является изомером бут-1-ена.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
г. Присоединение 2 молей водорода к 1 молю бута-1,3-диена дает бутан.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
д. Изопрен является мономером натурального каучука.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
10. Реши задачу:

*При гидрировании 5,02 л (н. у.) смеси газообразных бутадиена и бутана израсходовано 4,48 л водорода. Определите объемы бутадиена и бутана в исходной смеси.

(О.: 2,24 л C₄H₆; 2,78 л C₄H₁₀)

2.2.8.

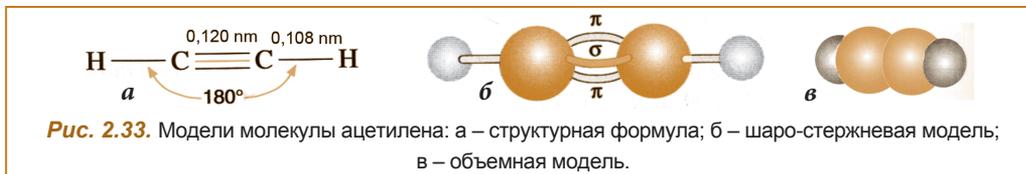
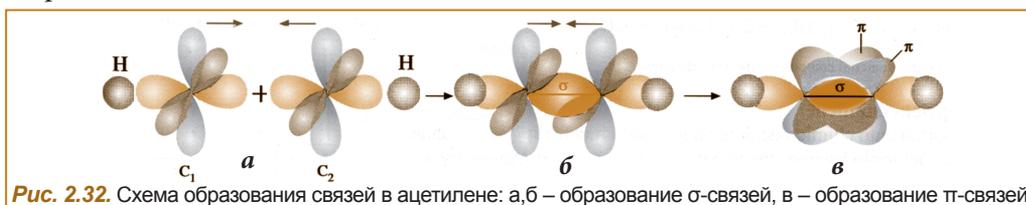
Алкины

Определение

Ациклические углеводороды, в молекулах которых содержится одна тройная связь $\text{—C}\equiv\text{C—}$, называются **алкинами**. Их состав соответствует формуле $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, где $n = 2, 3, 4$ и т. д.

***Строение**

В молекулах алкинов тройная связь находится между двумя атомами углерода, имеющими по две гибридные sp -орбитали и по две негибридизованные p -орбитали (стр. 14). Взаимодействие гибридных sp -орбиталей приводит к образованию простой $\sigma\text{C—C}$ ($sp-sp$) связи. Другие две гибридные sp -орбитали, с s -орбиталями атомов водорода, образуют простые $\sigma\text{C—H}$ ($sp-s$) связи (рис. 2.32, а). Углы между связями $\sigma\text{C—C}$ ($sp-sp$) и $\sigma\text{C—H}$ ($sp-s$) равны 180° , все четыре связанных атома находят на одной прямой (рис. 2.33), поэтому для алкинов невозможна геометрическая изомерия (рис. 2.33, б). Две негибридизованные p -орбитали обоих атомов углерода, расположенные перпендикулярно σ -связям, взаимодействуют и образуют две π -связи, которые относительно слабы и в химических реакциях легко разрываются (рис. 2.32, в).



Длина тройной связи составляет **0,120 нм**, она короче двойной (**0,133 нм**) и простой (**0,154 нм**). Расстояние между атомами углерода в ацетилене меньше, так как тройная связь представляет собой комбинацию одной σ -связи и двух π -связей. Электронная плотность между атомами углерода в молекуле ацетилена увеличена, что приводит к поляризации его σ -связей: $\overset{\delta+}{\text{H}}-\overset{\delta-}{\text{C}}\equiv\overset{\delta-}{\text{C}}-\overset{\delta+}{\text{H}}$.

Это приводит к появлению у алкинов с концевой тройной связью слабокислых свойств. Атомы водорода в ацетилене могут замещаться на металлы.

Гомология, номенклатура и изомерия алкинов

Гомологический ряд алкинов начинается с этина.

По правилам номенклатуры IUPAC, **систематическое название** алкина образуется из названия соответствующего алкана заменой окончания *-ан* на *-ин*, перед которым указывается положение тройной связи. Нумерация главной цепи выбирается таким образом, чтобы положение тройной связи обозначалось наименьшей цифрой. Названия разветвлённых алкинов составляются по тем же правилам, как и для алкенов (стр. 66).

Первый представитель гомологического ряда алкинов – этин $\text{HC}\equiv\text{CH}$, имеет тривиальное название **ацетилен**. ♦* При построении **несистематического названия** алкина он считается производным ацетилена, в котором один или оба атома водорода заменены на алкильные радикалы (таблица 2.8). Для алкинов возможны все **известные** типы изомерии (кроме геометрической) – изомерия углеродного скелета, положения тройной связи и функциональная (с алкадиенами) (таблица 2.8).

Таблица 2.8. Номенклатура и изомерия алкинов

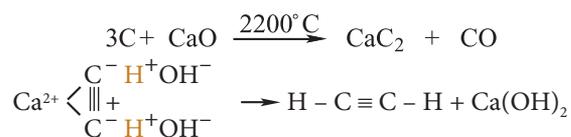
Молекулярная формула	Структурная формула	Типы изомерии	Номенклатура IUPAC	
			Несистематическое название	Систематическое название
C_2H_2	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	—	Ацетилен	Этин
C_3H_4	$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CH}$	а) функциональная с пропадиеном	Метилацетилен	Пропин
C_4H_6	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH}$ $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CH}_3$	а) функциональная с бутадиеном б) положения тройной связи	Этилацетилен Диметилацетилен	Бут-1-ин Бут-2-ин
C_5H_8	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH}$ $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{C-CH}_3$ $\text{CH}_3\text{-CH-CH}\equiv\text{CH}$ CH_3	а) функциональная с пентадиеном б) положения тройной связи в) углеродного скелета	Пропилацетилен Этилметилацетилен Изопропилацетилен	Пент-1-ин Пент-2-ин 3-Метил-бут-1-ин

Задание 2.18. *Составь аналогичную таблицу для алкина с 6 атомами углерода.

Методы получения

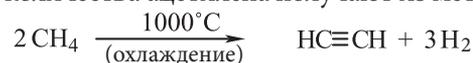
Ацетилен и пропин обычно получают из соответствующих карбидов (CaC_2 , Mg_2C_3). Остальные алкины получают путем синтеза.

Получение ацетилена (промышленный метод). Ацетилен получают из карбида кальция, который, в свою очередь, получают из кокса и оксида кальция при очень высокой температуре:



Эта реакция применяется для получения ацетилена для автогенной сварки.

Этот метод не может удовлетворить возрастающую потребность в ацетиле. В последние годы большие количества ацетилена получают из метана (природного газа):



При высокой температуре ацетилен может разлагаться на элементы, поэтому газовую смесь после реакции резко охлаждают до $\approx 100^\circ\text{C}$.

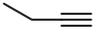
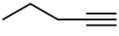
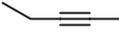
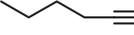
Знаешь ли ты, что...

Чистый ацетилен – это газ с приятным эфирным запахом. Неприятный запах ацетилена, полученного из карбида кальция, обусловлен примесями NH_3 и PH_3 . Эти примеси можно удалить пропусканием ацетилена через раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и H_2SO_4 .

Физические свойства

Первые представители ряда алкинов при обычной температуре являются газами. Начиная с 2-бутина – жидкости, высшие алкины – твердые вещества (таблица 2.9). Вследствие полярности связей С–Н, растворимость ацетилена и низших алкинов в воде больше, чем у соответствующих алканов и алкенов. Их плотность больше, чем у соответствующих алканов или алкенов, и меньше, чем у воды.

Таблица 2.9. Физические свойства некоторых алкинов

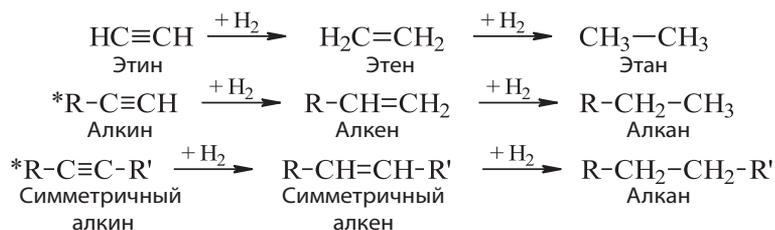
Систематическое название	Молекулярная формула	Сокращенная структурная формула	Геометрия молекул	Т. кипения, °С	Плотность жидкого вещества d, г/см ³
Этин	C ₂ H ₂	HC≡CH	≡	– 84	0,613
Пропин	C ₃ H ₄	CH ₃ –C≡CH	—≡	– 23	0,70
Бут-1-ин	C ₄ H ₆	CH ₃ –CH ₂ –C≡CH		8,6	0,668
Бут-2-ин	C ₄ H ₆	CH ₃ –C≡C–CH ₃	—≡—	27,2	0,69
Пент-1-ин	C ₅ H ₈	CH ₃ –CH ₂ –CH ₂ –C≡CH		39,7	0,693
Пент-2-ин	C ₅ H ₈	CH ₃ –CH ₂ –C≡C–CH ₃		55,5	0,712
Гекс-1-ин	C ₆ H ₁₀	CH ₃ –(CH ₂) ₂ –CH ₂ –C≡CH		75,0	0,720

Химические свойства

Для ацетилена и его гомологов характерны следующие реакции: присоединения, полимеризации (тримеризации), окисления, замещения.

А. Реакции присоединения.

1. Присоединение водорода (гидрирование алкинов) происходит в присутствии катализаторов (Ni, Pd, Pt) с образованием вначале алкенов, затем алканов:



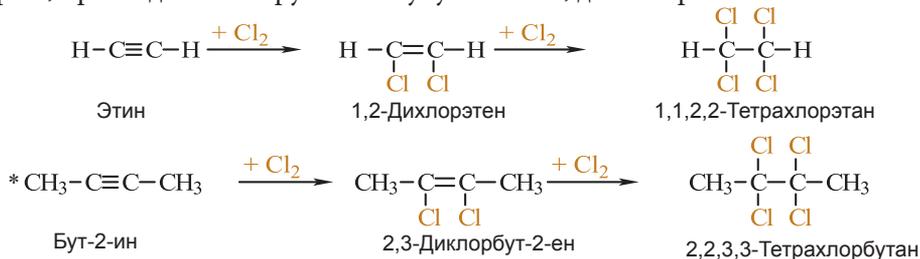
Реакция проходит в два этапа и в определенных условиях возможно выделение промежуточного алкена.

2. Присоединение галогенов (галогенирование) по тройной связи происходит аналогично – в два этапа.

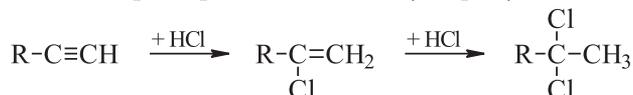
Знаешь ли ты, что...

Ацетилен нельзя сжимать до высокого давления, так как он при этом разлагается со взрывом. Его перевозят в стальных баллонах, наполненных асбестом – пористым материалом, пропитанным ацетоном. 1 л ацетона при 12 атм растворяет до 300 л ацетилена.

При присоединении одной молекулы галогена образуется дигалогеноалкен, который, присоединяя вторую молекулу галогена, дает тетрагалогеноалкан:

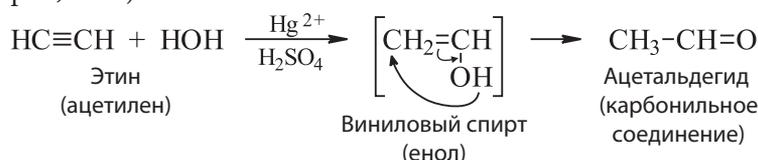


*3. Присоединение галогеноводородов к алкинам происходит по правилу Марковникова (водород присоединяется к углероду, более богатому водородом):

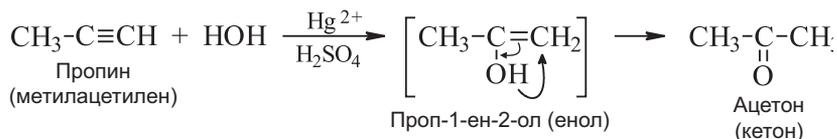


Задание 2.19. Напиши уравнение реакции присоединения 1 моля HCl к этину. Назови продукт реакции.

4. Присоединение воды к ацетилену (гидратация) происходит в присутствии серной кислоты и сульфата ртути (II) как катализатора. Промежуточным продуктом реакции является нестабильный виниловый спирт – енол (в схеме реакции заключен в квадратные скобки), который изомеризуется в ацетальдегид (М.Кучеров, 1881):



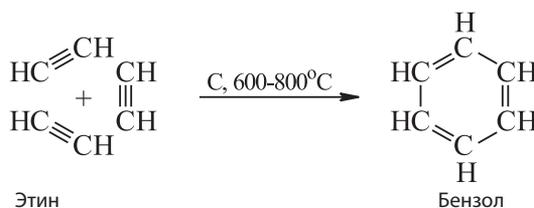
* Гомологи ацетилена в реакции Кучерова образуют кетоны. Например, из метилацетилена получается ацетон:



Присоединение воды к алкинам происходит по правилу Марковникова. Например, из пропина получается ацетон.

Б. Реакция полимеризации (тримеризации).

5. Тримеризация ацетилена происходит при высокой температуре или в присутствии катализаторов. При нагревании ацетилена в керамических трубках до 600-800°C, наряду с другими соединениями образуется бензол (30%) (М.Бертло (Berthelot), 1866 г.):





1



2



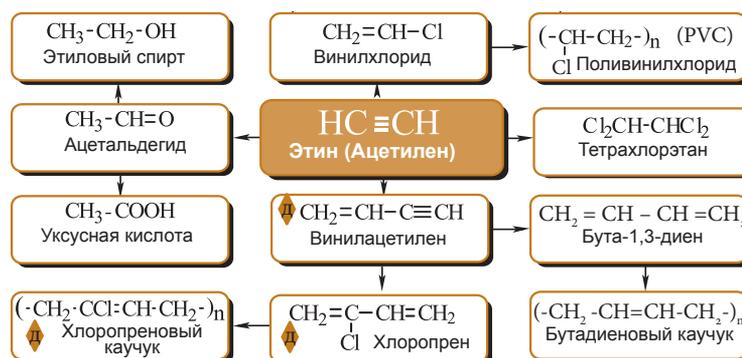
3

Рис. 2.36. Применение этана: 1 – растворители; 2 – резка и сварка металлов; 3 – поливинилхлорид.

Ацетилен является ценным сырьем для производства различных синтетических продуктов, 85% производимого в мире ацетилена подвергается химической переработке (схема 2.4).

Так, из ацетилена присоединением хлора получают хлорпроизводные этана и этилена, применяемые как растворители. Гидратацией ацетилена получают ацетальдегид, из которого окислением получают уксусную кислоту, восстановлением – этиловый спирт (рис.2.36).

Схема 2.4. Химическая переработка ацетилена



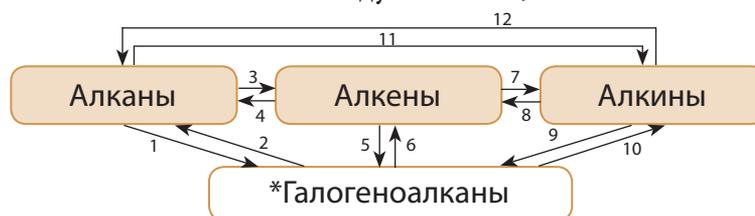
Задание 2.20. Используя схему 2.4, опиши области применения ацетилена (с примерами химических реакций).

2.2.9.

Генетическая связь между алканами, алкенами и алкинами

Генетическая связь между алканами, алкенами и алкинами представлена на схеме 2.5.

Схема 2.5. Генетическая связь между алканами, алкенами и алкинами



Задание 2.21. Используя схему 2.5:

- **напиши** схемы реакций, указанных в ней превращений, взяв для примера вещество с 2 атомами углерода;
- **перепиши** схему в тетрадь и вместо названий соединений напиши их общие формулы;
- **составь** задачу по получению 2 молей этина из метана и предложи алгоритм ее решения.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

- Дай определение понятия: алкины.
- Объясни:
 - *тип гибридизации атомов углерода в этине и пропине;
 - номенклатуру алкинов и типы их изомерии.
 - *напиши структурные формулы алкинов по их названиям:
 - 4,4-диметилпент-2-ин;
 - 3-метилбут-1-ин;
 - 4-метил-3-этилпент-1-ин;
 - 2,5-диметилгекс-3-ин.
 - систематические названия следующих органических соединений:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{1) CH}_3-\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}; \quad \text{2) CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3; \quad \text{3) CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{C}\equiv\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3. \end{array}$$
- *Назови:
 - все изомеры алкинов с шестью атомами углерода и укажи типы изомерии;
 - конечные продукты следующих реакций:
 - Бут-2-ин + 2 HCl \longrightarrow
 - Пент-2-ин + H₂ $\xrightarrow{\text{Pd, t}^\circ\text{C}}$
- *Предложи способ идентификации пент-1-ина и пент-2-ина, находящихся в разных пробирках. Ответ мотивируй схемами соответствующих реакций.
- Напиши схемы реакций следующих превращений:

$$\text{CaC}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 \xrightarrow{\quad} \text{CH}_2 = \text{CH}_2 \rightarrow \text{полимер (полиэтилен)}$$

$$\text{CaC}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 \xrightarrow{\quad} \text{CH}_2 = \text{CHCl} \rightarrow \text{полимер (поливинилхлорид)}$$
- Выбери правильный ответ:
 - Этин (ацетилен) в промышленности получают пиролизом: а) метана; б) этана.
 - *Общая формула алкинов такая же, как: а) алкенов; б) алкадиенов.
 - Пент-1-ин и пент-2-ин являются изомерами: а) положения тройной связи; б) углеродного скелета.
- Против каждого утверждения отметь его истинность или ложность (в соответствующей клетке напиши букву **И** (истинно) или **Л** (ложно)):

	И	Л
а. При горении этина мольное отношение этина и кислорода равно 2:5.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
б. *Тройная связь в алкинах содержит две π-связи.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
в. *Бут-2-ин реагирует с ионами Ag ⁺ и Cu ⁺ .	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
г. Бут-1-ин имеет изомеры положения тройной связи и изомеры углеродного скелета.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
- Заполни свободные места в следующих утверждениях:
 - Общая формула алкинов, их молекулы содержат одну
 - Присоединение воды к этину происходит в присутствии и при этом образуется
 - Пропин является этина.
 - Для алкинов характерны следующие типы изомерии
- Реши задачу:

Углеводород содержит 88,9% С и 11,1% Н. Его плотность по водороду равна 27. Установи молекулярную формулу углеводорода и напиши структурные формулы его изомеров.

(О.: C₄H₆)

2.2.10.-
2.2.11.

Расчётные задачи по общей формуле алкадиенов, алкинов и уравнениям их реакций

***Задача 1**

При сгорании в кислороде пробы углеводорода с общей формулой C_nH_{2n-2} образовалось 33,84 г CO_2 и 6,923 г H_2O . Определите формулу сожжённого углеводорода и его массу.

Дано:

$$m(CO_2) = 33,84 \text{ г}$$

$$m(H_2O) = 6,923 \text{ г}$$

$$C_nH_{2n-2} - ?$$

$$m(C_nH_{2n-2}) - ?$$

Решение:

1. Напишем уравнение горения углеводорода с общей формулой C_nH_{2n-2}



2. Вычислим количества вещества CO_2 и H_2O :

$$\nu(CO_2) = \frac{m(CO_2)}{M(CO_2)} = \frac{33,84 \text{ г}}{44 \text{ г/моль}} = 0,769 \text{ моль}, \quad \nu(H_2O) = \frac{m(H_2O)}{M(H_2O)} = \frac{6,923 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 0,385 \text{ моль}$$

3. Вычислим число атомов углерода (n) в общей формуле C_nH_{2n-2} из соотношения:

$$\frac{n(CO_2)}{(n-1)H_2O} = \frac{\nu(CO_2)}{\nu(H_2O)}; \quad \frac{n}{n-1} = \frac{0,769}{0,385}; \quad \text{откуда } n = 2.$$

Следовательно, формула углеводорода $C_nH_{2n-2} - C_2H_2$ (ацетилен).

4. Запишем уравнение реакции горения ацетилена: $2C_2H_2 + 5O_2 \rightarrow 4CO_2 + 2H_2O$ (2)

Из уравнения (2) следует:

$$\nu(C_2H_2) = \frac{1}{2} \nu(CO_2) = \frac{0,769}{2} = 0,385 \text{ моль};$$

$$\nu = \frac{m}{M}; \quad m(C_2H_2) = \nu \cdot M = 0,385 \text{ моль} \cdot 26 \text{ г/моль} = 10 \text{ г}$$

Отвѣт: формула углеводорода C_2H_2 , масса – 10 г.

Задача 2

Карбид кальция содержит 15% примесей. Какой объём ацетилена выделится из 10 г такого карбида?

Дано:

$$m_{\text{пробы}}(CaC_2) = 10 \text{ г}$$

$$\omega_{\text{примесей}} = 15\%$$

$$V(C_2H_2) - ?$$

Решение:

Метод I

1. Вычислим массу примесей в карбиде кальция:

$$\omega_{\text{прим}} = \frac{m_{\text{(прим.)}}}{m_{\text{(см.)}}} \cdot 100\% \longrightarrow m_{\text{(прим.)}} = \frac{\omega \cdot m_{\text{(см.)}}}{100} = \frac{15\% \cdot 10 \text{ г}}{100\%} = 1,5 \text{ г}$$

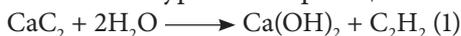
2. Вычислим массу чистого карбида:

$$m(CaC_2) = m_{\text{пробы}}(CaC_2) - m(\text{примесей.}) = 10 \text{ г} - 1,5 \text{ г} = 8,5 \text{ г}$$

3. Определим количество вещества карбида кальция:

$$\nu(CaC_2) = \frac{m(CaC_2)}{M(CaC_2)} = \frac{8,5 \text{ г}}{64 \text{ г/моль}} = 0,13 \text{ моль}$$

4. Напишем уравнение реакции:



5. Вычислим объём ацетилена по реакции (1):

$$\begin{aligned} 1 \text{ моль CaC}_2 &\text{ ————— } 1 \text{ моль C}_2\text{H}_2 \text{ ————— } 22,4 \text{ л/моль} \\ 0,13 \text{ моль CaC}_2 &\text{ ————— } 0,13 \text{ моль C}_2\text{H}_2 \text{ ————— } x \text{ л/моль} \\ x &= 0,13 \text{ моль} \cdot 22,4 \text{ л/моль} = 2,91 \text{ л} \end{aligned}$$

Метод II

1. Вычислим $\omega(\text{CaC}_2)$:

$$\omega(\text{CaC}_2) = 100\% - \omega_{\text{примесей}} = 100\% - 15\% = 85\%$$

2. Определим массу чистого карбида кальция

$$\omega(\text{CaC}_2) = \frac{m(\text{CaC}_2)}{m_{\text{(примесей)}}} \cdot 100\% \longrightarrow m(\text{CaC}_2) = \frac{\omega(\text{CaC}_2) \cdot m_{\text{примесей}}}{100} = \frac{85\% \cdot 10 \text{ г}}{100\%} = 8,5 \text{ г}$$

3. Вычислим количество вещества карбида кальция:

$$M(\text{CaC}_2) = 64 \text{ г/моль}; \nu = \frac{m(\text{CaC}_2)}{M(\text{CaC}_2)} = \frac{8,5 \text{ г}}{64 \text{ г/моль}} = 0,13 \text{ моль}$$

4. Напишем уравнение реакции: $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ca(OH)}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$

5. Определим по уравнению реакции количество вещества ацетилена:

$$\nu(\text{CaC}_2) = \nu(\text{C}_2\text{H}_2) = 0,13 \text{ моль}$$

6. Вычислим объём ацетилена по соотношению:

$$\nu(\text{C}_2\text{H}_2) = \frac{V(\text{C}_2\text{H}_2)}{V_m} \longrightarrow V(\text{C}_2\text{H}_2) = \nu \cdot V_m = 0,13 \text{ моль} \cdot 22,4 \text{ л/моль} = 2,91 \text{ л}$$

Ответ: $V(\text{C}_2\text{H}_2) = 2,91 \text{ л}$.

*Задача 3

При неполном гидрировании 16,2 г бута-1,3-диена получилась смесь бут-1-ена и бутана. Эту смесь пропустили через раствор брома, при этом образовалось 21,6 г маслянистой жидкости. Вычислите массовые доли бут-1-ена и бутана смеси.

Дано:

$$m(\text{C}_4\text{H}_6) = 16,2 \text{ г}$$

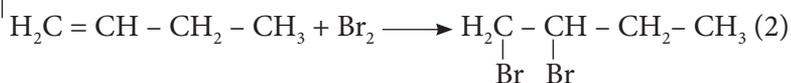
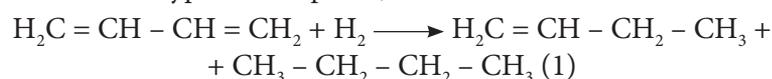
$$m(\text{C}_4\text{H}_8\text{Br}_2) = 21,6 \text{ г}$$

$$\omega(\text{C}_4\text{H}_8) - ?$$

$$\omega(\text{C}_4\text{H}_{10}) - ?$$

Решение:

1. Напишем уравнения реакций:



2. Вычислим количества вещества бутадиена и 1,2-дибромбутана:

$$\nu(\text{C}_4\text{H}_6) = \frac{m(\text{C}_4\text{H}_6)}{M(\text{C}_4\text{H}_6)} = \frac{16,2 \text{ г}}{54 \text{ г/моль}} = 0,3 \text{ моль}; \nu(\text{C}_4\text{H}_8\text{Br}_2) = \frac{m(\text{C}_4\text{H}_8\text{Br}_2)}{M(\text{C}_4\text{H}_8\text{Br}_2)} = \frac{21,6 \text{ г}}{216 \text{ г/моль}} = 0,1 \text{ моль}$$

3. Определим количество вещества и массу бут-1-ена по уравнению реакции (2):

$$\nu(\text{C}_4\text{H}_8) = \nu(\text{C}_4\text{H}_8\text{Br}_2) = 0,1 \text{ моль}$$

$$m(\text{C}_4\text{H}_8) = \nu \cdot M(\text{C}_4\text{H}_8) = 0,1 \text{ моль} \cdot 56 \text{ г/моль} = 5,6 \text{ г}$$

4. Определим количество вещества и массу бутана:

$$v(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 0,3 - 0,1 = 0,2 \text{ моль}; m(\text{C}_4\text{H}_{10}) = v \cdot M(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 0,2 \text{ моль} \cdot 58 \text{ г/моль} = 11,6 \text{ г}$$

5. Вычислим массовые доли бут-1-ена и бутана:

$$\omega(\text{C}_4\text{H}_8) = \frac{m(\text{C}_4\text{H}_8)}{m(\text{C}_4\text{H}_8) + m(\text{C}_4\text{H}_{10})} \cdot 100\%; \quad \omega(\text{C}_4\text{H}_8) = \frac{5,6 \text{ г}}{5,6 \text{ г} + 1,6 \text{ г}} \cdot 100\% = 32,6\%;$$

$$\omega(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 100\% - 32,6\% = 67,4\%.$$

Ответ: $\omega(\text{C}_4\text{H}_8) = 32,6\%$ и $\omega(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 67,4\%$

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

- При сгорании в кислороде углеводорода с общей формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ образовалось 391,1 г CO_2 и 120 г H_2O . Требуется:
 - определить молекулярную формулу углеводорода и структурные формулы его изомеров;
 - вычислить массу сожжённого углеводорода;
 - вычислить объём кислорода, израсходованного при горении.
(О.: а. C_4H_6 ; б. 120 г; в. 271,04 л)
- * Какая масса карбида кальция, содержащего 80% карбида, необходима для получения 2,8 л ацетилена (н. у.)?
(О.: 10 г)
- Вычислите количество вещества и массу брома, который сможет прореагировать с 3 молями изопрена (2-метилбута-1,3-диена).
(О.: 6 моль; 960 г)
- Для углеводорода с молекулярной массой 68 массовое отношение С:Н равно 15:2. Установите молекулярную формулу и напишите структурную формулу изомера, образующего эластомер при полимеризации.
(О.: C_5H_8)
- Какой объём CO_2 (н. у.) образуется при сгорании 6 л ацетилена в 18 л кислорода?
(О.: 12 л)
- Вычислите массовую долю хлора в хлоропрене (2-хлорбута-1,3-диене).
(О.: 40,1%)
- Какой объём ацетилена (н. у.) получится из 6,88 г карбида кальция, содержащего 7% примесей?
(О.: 2,24 л)
- * Сожгли 10,8 г органического вещества C_xH_y . Образовавшийся CO_2 пропустили через известковую воду, при этом выпало 80 г осадка. Определите молекулярную формулу углеводорода.
(О.: C_4H_6)
- * Какой объём водорода будет израсходован на гидрирование 64 л (н. у.) смеси этана и этина, содержащей 30% этана?
(О.: 89,6 л)
- При сжигании алкадиена с 5 атомами углерода в молекуле образовалось 7,2 г воды. Вычислите объём образовавшегося CO_2 (н. у.) и количество сожжённого алкадиена.
(О.: 11,2 л ; 0,1 моль)

2.2.12*.

ЗАВЕРШАЮЩАЯ ОЦЕНКА ЗНАНИЙ

1. Назови следующие вещества по систематической номенклатуре и укажи класс соединений, к которому принадлежит каждое вещество:
- а) $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$; б) ; *в) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \quad \text{C}=\text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$
- г) $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{C}=\text{C} \\ | \quad | \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$; д) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$
2. Укажи вещества, обозначенные буквами, а также условия всех реакций:
 $2\text{CH}_4 \rightarrow a + 3b$; $a + b \rightarrow v$; $a + \text{HCl} \rightarrow z$; $3a \rightarrow v$.
3. Заполни схемы следующих реакций и напиши названия всех веществ:
 а) $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 + \text{HCl} \rightarrow$; б) Циклогексан + $\text{Br}_2 \rightarrow$;
 в) $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow$.
4. Сравни химические свойства этана и этена. Укажи общие и различные их свойства. Какой из них химически более активен? Почему?
5. Выбери правильный ответ:
 А. Реакция, с помощью которой можно отличить алкин с концевой тройной связью от других ненасыщенных углеводородов, это:
 а) реакция присоединения воды; б) реакция с аммиачным раствором Ag_2O ;
 в) реакция с бромом; г) реакция окисления.
 Б. Сколько изомерных алкенов могут образоваться при дегидрировании 2,3-диметилпентана?
 а) 2; б) 3; в) 4; г) 5.
- В. Алкин, у которого относительная плотность паров по воздуху 2,3, имеет формулу:
 а) C_3H_4 ; б) C_4H_6 ; в) C_5H_8 ; г) C_6H_{10} .
6. Отметь против каждого утверждения его истинность или ложность (в соответствующей клетке напиши букву И (истинно) или Л (ложно)): И Л
- а. Существует 4 изомерных алкина с молекулярной формулой C_6H_{10} .
- б. Пентан, пентен и пентин являются изомерами углеродной цепи.
- в. Алкены, присоединяя воду, образуют спирты.
- г. Ацетилен вступает в реакцию полимеризации.
- д. Этин не вступает в реакции замещения.
7. Заполни свободные места в следующих утверждениях:
 А. Функциональная группа в алкенах – это
 Б. Для алкинов возможны следующие типы изомерии –
 В. Для обнаружения двойной связи в алкенах применяют реакцию с
- *8. Реши задачи:
 а. Какой объем кислорода необходим для сжигания смеси 40 л этена и 20 л метана (н. у.)? (О.: 160 л)
 б. Вычисли массу брома, который прореагирует с 50 л смеси этина и метана, содержащей 20% метана по объему. (О.: 571,4 г)



Влияние полимерных соединений на качество жизни и окружающей среды

В нашей жизни на каждом шагу встречаются полимеры. Оглянись вокруг, и сможешь убедиться, что практически каждый второй предмет сделан из синтетического или природного полимера. Полимеры широко применяются в производстве пластических масс и синтетических волокон. В состав пластмасс всегда входит синтетическое высокомолекулярное соединение, а также различные наполнители, улучшающие его свойства (прочность, химическую стойкость, пластичность, прозрачность, эластичность и др.). Каждый полимерный материал имеет определённый код, соответствующий полимеру, из которого он состоит.

Пластмассы, изготовленные из полимеров, часто применяются как заменители некоторых природных материалов (кожи, дерева, защитных и строительных материалов, упаковок, при изготовлении деталей машин и др.).

К достоинствам пластмасс следует отнести их доступность и дешевизну, к недостаткам – то, что многие из них не разлагаются бактериями в почве и воде и, поэтому, создают серьёзные проблемы, загрязняя окружающую среду.

Опознавательные обозначения пластмассовых упаковок:



PET – полиэтилентерефталат (лавсан, терилен): сосуды для напитков, масла и др. Код 1.



HDPE – полиэтилен высокой плотности: сосуды для химических продуктов – шампуни, жидкие детергенты, хлор, чистящие средства и др. Код 2.



PVC – полихлорвинил: пробки, лотки, плёнки, трубы, шланги, лёгкая мебель, банковские карты, наклейки и др. Код 3.



LDPE – полиэтилен низкой плотности: сумки, мешки, плёнки. Код 4.



PP – полипропилен: упаковки для пищевых продуктов, стаканы и др. Код 5.



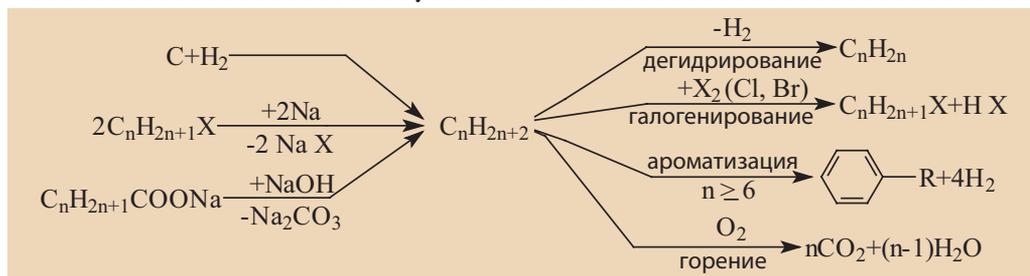
PS – полистирол: лотки, одноразовые стаканы, компакт-диски и др. Код 6.



Другие пластмассы. Коды 7-19.

**ПОВТОРИ И ЗАКРЕПИ СВОИ ЗНАНИЯ: НАСЫЩЕННЫЕ И НЕНАСЫЩЕННЫЕ
УГЛЕВОДОРОДЫ**

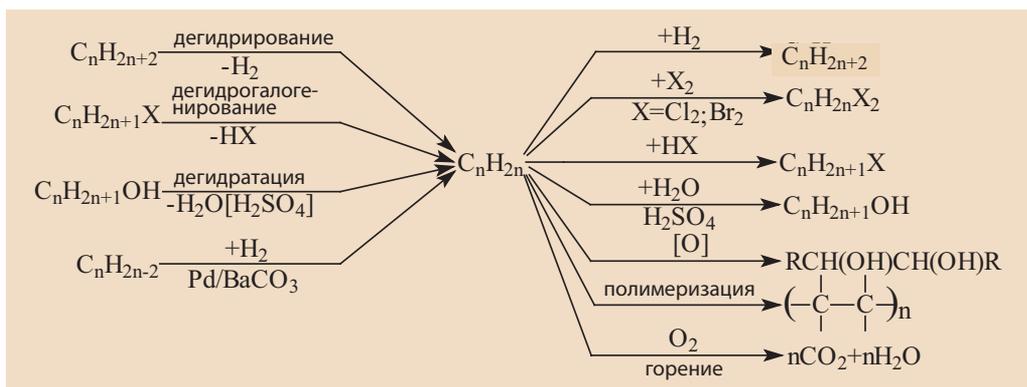
- ◆ **Насыщенные углеводороды (алканы)** – органические соединения, состоящие только из углерода и водорода. Их общая формула C_nH_{2n+2} , где n – число атомов углерода. Алканы и изоалканы являются изомерами углеродной цепи.
- ◆ В алканах и изоалканах связи С–Н и С–С между атомами являются σ -связями, прочными и практически неполярными. Вокруг связи С–С возможно свободное вращение.
- ◆ Алканы – неполярные вещества, растворимые только в неполярных растворителях. Устойчивы до 400°C , при более высоких температурах разлагаются.
- ◆ **Гомологический ряд** – ряд соединений сходной структуры, в котором любые два соседних представителя отличаются на один и тот же структурный фрагмент $-CH_2-$, называемый гомологической разностью. *В алканах атомы углерода находятся в состоянии sp^3 -гибридизации.
- ◆ **Алкильная группа** – часть молекулы алкана, получающаяся при условном удалении одного атома водорода (CH_3- , C_2H_5- , C_3H_7- и др.). Ее название образуется из названия соответствующего алкана заменой окончания *-ан* на *-ил* (метан – метил, этан – этил и т. д.).
- ◆ Для алканов характерны реакции замещения, отщепления, горения. Методы получения и химические свойства алканов показаны в *схеме 2.8*.

Схема 2.8. Методы получения и химические свойства алканов


- ◆ ***Галогеноалканы** – это соединения, получающиеся из алканов замещением атомов водорода на атомы галогенов X (F, Cl, Br, I). Их общая формула $C_nH_{2n+1}X$.
- ◆ ***Качественная реакция** галогеноалканов – зеленое окрашивание пламени при внесении в него медной проволоочки с нанесенным на нее галогенсодержащим веществом.
- ◆ **Циклоалканы** – насыщенные углеводороды с циклическими углеродными цепями. Общая формула: C_nH_{2n} , где $n = 3, 4, 5, 6 \dots$
- ◆ **Номенклатура: название циклоалкана** образуется из названия соответствующего алкана добавлением приставки *цикло-*.
- ◆ **Алкены** – это ациклические ненасыщенные углеводороды, в молекулах которых содержится *функциональная группа* – *двойная связь* ($C=C$) длиной $0,134 \text{ нм}$, их общая формула C_nH_{2n} ($n = 2, 3, 4, \dots$).
- ◆ **Номенклатура.** Систематическое название *алкена* образуется из названия соответствующего алкана заменой окончания *-ан* на *-ен* (этан – этен).

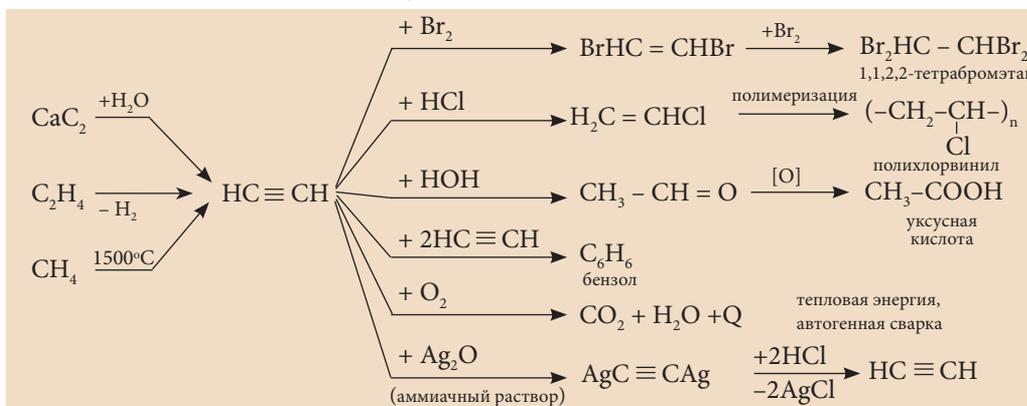
- ♦ **Изомерия.** Для алкенов возможна изомерия углеродного скелета, изомерия положения двойной связи, функциональная изомерия (с циклоалканами).
- ♦ **Получение.** Алкены получают реакциями отщепления: дегидратации, дегидрогалогенирования, дегалогенирования, дегидрирования.
- ♦ **Химические свойства.** Для алкенов характерны реакции присоединения (гидратации, гидрогалогенирования, галогенирования), окисления и полимеризации (схема 2.9).

Схема 2.9. Методы получения и химические свойства алкенов



- ♦ **Алкадиены** – это ациклические ненасыщенные углеводороды, в молекулах которых содержатся две двойные связи. Их общая формула C_nH_{2n-2} (n = 3,4,5 ...).
- ♦ **Алкины** – это ациклические ненасыщенные углеводороды, в молекулах которых содержится функциональная группа – тройная связь (C≡C), имеющая длину 0,120 нм. Их общая формула: – C_nH_{2n-2} (n = 2, 3, 4 ...).
- ♦ **Номенклатура алкинов.** Систематическое название алкина образуется из названия соответствующего алкана замещением окончания *-ан* на *-ин* и указанием места тройной связи с помощью цифры.
- ♦ **Изомерия** алкинов: углеродного скелета, положения функциональной группы (тройной связи), *функциональная (с алкадиенами).
- ♦ Методы получения и химические свойства ацетилена показаны на схеме 2.10.

Схема 2.10. Методы получения и химические свойства ацетилена



2.3.

Ароматические углеводороды (арены)



Рис.2.37. Типы ароматических углеводородов.

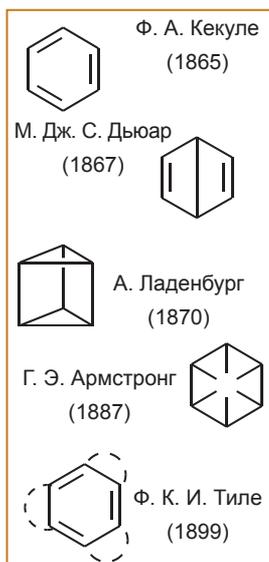


Рис.2.38. Формулы, предложенные для бензола.

три сопряженные двойные связи. Каждый атом углерода в формуле Кекуле связан с одним атомом водорода:

Знаешь ли ты, что...

Ф. А. Кекуле предложил формулу бензола, размышляя над старым алхимическим символом «дракон, кусающий свой хвост».



Как ты уже знаешь, существует два типа углеводородов: **ациклические**, с открытой углеродной цепью, и **циклические**, с замкнутой углеродной цепью (стр. 23).

Определение

Ненасыщенные циклические соединения, содержащие в молекулах один цикл из шести атомов углерода с тремя чередующимися двойными связями, называемый бензольным циклом (C_6H_6), называются **ароматическими углеводородами** или **аренами**, Ar-H.

Классификация

В зависимости от числа бензольных колец в молекуле, различаются: *моноциклические ароматические углеводороды* и *полициклические* с 2, 3 и большим числом изолированных (бифенил) или конденсированных (нафталин, антрацен) бензольных колец (рис. 2.37).

2.3.1. Бензол – представитель аренов

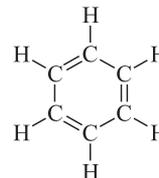
Моноциклические ароматические углеводороды образуют гомологический ряд с общей формулой C_nH_{2n-6} . Первым представителем этого ряда является **бензол** (т. е. $n = 6$).

Бензол является простейшим ароматическим соединением. Он впервые был выделен М. Фарадеем (M. Faraday) в 1825 г. из жидкости, которая конденсировалась из светильного газа, полученного из угля.

Впоследствии (1834) бензол был получен Митчерлихом (Mitscherlich) декарбоксилированием бензойной кислоты (C_6H_5COOH), которую в то время выделяли из смолы дерева *Styrax benzoin*, от названия которого и происходит название «бензол».

*В разное время ученые предлагали различные циклические структурные формулы бензола, соответствующие его молекулярной формуле C_6H_6 . Первую из таких формул в 1865 г. предложил немецкий химик Фридрих Август Кекуле. Впоследствии были предложены и другие структурные формулы, отличающиеся от формулы Кекуле (рис. 2.38).

В формуле Кекуле шесть атомов углерода располагались в вершинах шестиугольника, образуя циклическую молекулу, содержащую



Это была первая циклическая формула в химии (циклоалканы были открыты позже). Она правильно отображает (в этом ты убедишься чуть позднее) расположение атомов в молекуле бензола, однако не дает правильного представления о его химических свойствах. Вещество, в молекуле которого имеются три двойные связи, должно обладать ярко выраженными ненасыщенными свойствами.

⊙ Какие реакции характерны для ненасыщенных соединений?

Как было сказано в предыдущей теме, ненасыщенные углеводороды (алкены, алкины) присоединяют галогены (обесцвечивают бромную воду), легко окисляются раствором перманганата калия (раствор обесцвечивается, выделяя бурый осадок MnO_2).



ДЕМОНСТРАЦИОННЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

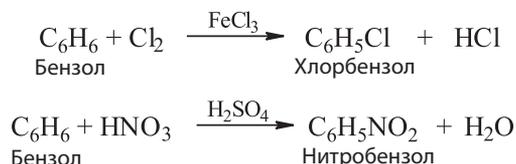
Испытание бензола на наличие ненасыщенных свойств

1. **Налей** в одну пробирку 2 мл бромной воды, в другую – 2 мл раствора перманганата калия.
2. **Добавь** в каждую пробирку по 0,5 мл бензола.
3. **Закрой** пробирки пробками и энергично (внимание!) перемешай их содержимое.
4. **Сделай** выводы о том, что наблюдаешь.

Таким образом, бензол не вступает в реакции, характерные для алкенов:



При исследовании бензола были открыты и другие свойства, отличающие его от ненасыщенных углеводородов. Например, в определенных условиях бензол легко вступает в реакции с галогенами, с азотной и серной кислотами, в ходе которых происходит не присоединение, а замещение атомов водорода (что характерно для насыщенных соединений), причем эти реакции идут с высокими выходами:



Бензол и другие ароматические углеводороды вступают в реакции замещения легче, чем алканы и циклоалканы. Это означает, что бензол, хоть и является ненасыщенным соединением, в какой-то мере подобен насыщенным углеводородам. Такое несоответствие могло быть объяснено только после тщательного изучения строения бензола и природы химических связей в его молекуле.

***Современная теория строения бензола.** В настоящее время известно, что в молекуле бензола все атомы углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Каждый из них соединен с двумя соседними атомами углерода σ C–C (sp^2-sp^2) связями, а также с одним атомом водорода σ C–H (sp^2-s) связью (рис. 2.39,а). Все σ -связи находятся в одной плоскости (рис. 2.39,б), образуя углы 120° . Таким образом, 6 атомов углерода и 6 атомов водорода образуют сигма-скелет молекулы (рис. 2.39,в).

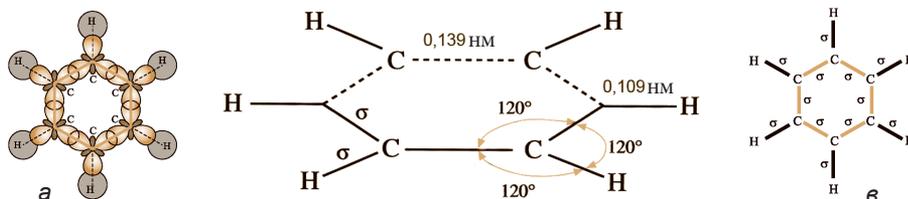


Рис. 2.39. Схема образования σ -связей в молекуле бензола.

Шесть негибризованных p -орбиталей (по одной на каждом атоме углерода) расположены на осях, перпендикулярных плоскости кольца (рис. 2.40,а).

Каждая из них взаимодействует равным образом с двумя соседними p -орбиталями, образуя единую π -орбиталь, охватывающую все шесть атомов цикла (рис. 2.40,б).

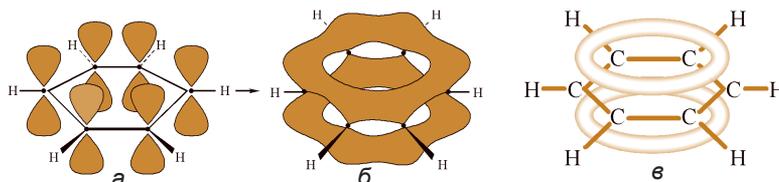
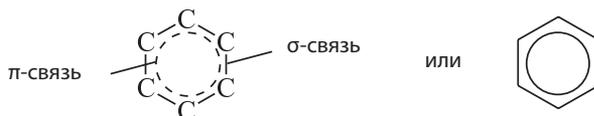


Рис. 2.40. Образование π -связей в молекуле бензола: а – шесть негибризованных p -орбиталей бензола; б – взаимодействие p -орбиталей с образованием молекулярной орбитали; в – распределение электронной плотности молекулярной орбитали.

Поскольку негибризованные π -орбитали ориентированы перпендикулярно плоскости σ -связей, максимум электронной плотности молекулярной орбитали представляет собой два кольца, расположенных по обе стороны цикла (рис. 2.40,в). Слияние 6 π -орбиталей в молекулярную орбиталь характерно для ароматических соединений.

Шесть π -электронов молекулярной орбитали делокализованы (равномерно распределены) в молекуле бензола, поэтому связи между атомами углерода в ней одинаковы по длине и не являются ни простыми (0,154 нм), как в алканах, ни двойными (0,134 нм), как в алкенах.

Исследования физическими методами позволили установить, что атомы углерода в молекуле бензола находятся в вершинах правильного шестиугольника, длина C–C связи равна 0,139 нм, длина C–H связи – 0,109 нм. Молекулярную орбиталь бензола часто рисуют в виде окружности внутри шестиугольника:



Молекулярная орбиталь бензола делает его очень устойчивым к действию различных окислителей. Этим бензол отличается от насыщенных и ненасыщенных углеводородов, которые окисляются намного легче бензола.

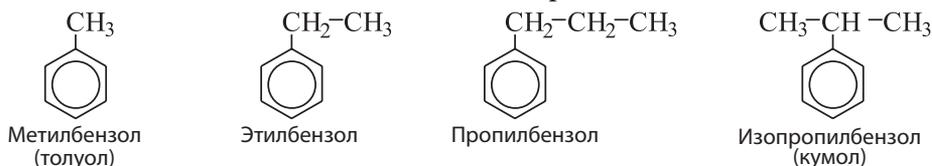
***Гомологи бензола. Номенклатура. Изомерия**

При замещении одного или нескольких атомов водорода в молекуле бензола на алкильные группы получают алкилбензолы или гомологи бензола.

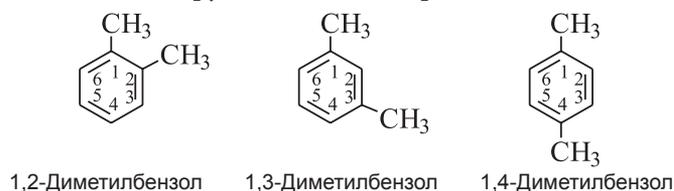
Названия однозамещенных алкилбензолов по систематической номенклатуре состояются из названия алкильной группы и слова *бензол*.

Гомологами бензола являются: метилбензол (толуол), этилбензол и др.

У однозамещенных алкилбензолов нет изомеров положения алкильной группы, поскольку все атомы углерода в бензольном кольце эквивалентны. Начиная с пропилбензола, становится возможной изомерия алкила боковой цепи:



Если в бензольном кольце имеются две алкильные группы, то возникает изомерия положения алкильных групп. Положения радикалов обозначаются числами:



Задание 2.25. Напиши структурную формулу четвертого изомера арена C_8H_{10} .

◆ Одновалентные радикалы ароматических углеводородов имеют общее название *арил* (Ar), одновалентный радикал бензола (C_6H_5-) – *фенил* (Ph), толуола ($CH_3-C_6H_4-$) – *толил* и ($C_6H_5-CH_2-$) – *бензил*.

Физические свойства

Одноядерные ароматические углеводороды являются бесцветными жидкостями со сладковатым запахом. Термин «ароматический» появился из-за того, что первые открытые представители этого класса соединений обладали характерным запахом. В настоящее время этот термин применяется для обозначения определенного класса органических соединений. Слово «неароматический» является синонимом слова «алифатический».

Температуры кипения аренов (80-200°C) практически всегда выше, чем алканов с такой же молекулярной массой (таблица 2.10).

Таблица 2.10. Некоторые физические константы гомологов бензола

Название	Формула	Т.кип., °С	Плотность, г/см ³
Бензол	C_6H_6	80	0,879
Метилбензол	$C_6H_5 - CH_3$	110	0,866
Этилбензол	$C_6H_5 - CH_2 - CH_3$	138	0,867
Пропилбензол	$C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - CH_3$	159	0,862

Бензол и другие ароматические углеводороды практически нерастворимы в воде и легко растворимы в органических растворителях (эфире, тетрахлорометане и др.). Пары бензола токсичны и легко воспламеняются.

2.3.2.

Химические свойства бензола

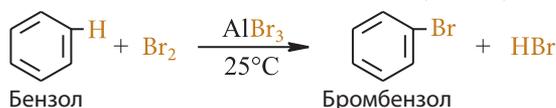
Химические свойства ароматических углеводородов существенно отличаются от свойств уже изученных углеводородов из-за того, что в их молекулах имеется кольцевая π -электронная орбиталь, обеспечивающая стабильность молекулы.

По химическим свойствам бензол занимает промежуточное место между насыщенными и ненасыщенными углеводородами.

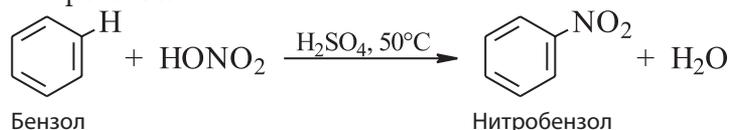
А. Реакции замещения.

Реакции замещения в бензольном ядре – это реакции, в ходе которых атомы водорода заменяются на другие атомы или группы атомов. Замещение в бензоле идет легче, чем в насыщенных углеводородах, присоединение к бензолу – труднее, чем в ненасыщенных углеводородах.

1. Галогенирование. Замещение атомов водорода в бензольном ядре на галоген возможно только в присутствии катализаторов (FeCl_3 , AlBr_3 и др.):

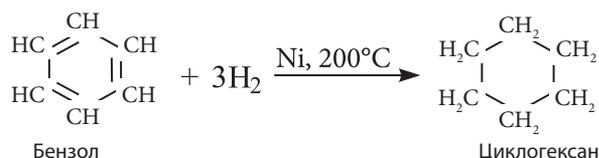


2. Нитрование. При действии на бензол смеси концентрированных азотной и серной кислот происходит замещение атомов водорода на нитрогруппу $-\text{NO}_2$ с образованием нитробензола:

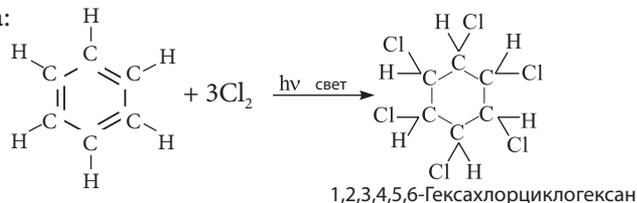
**Б. Реакции присоединения.**

Для реакций присоединения необходимы жесткие условия из-за особой стабильности бензольного ядра.

1. Гидрирование бензола проводят в присутствии катализаторов (никель) при 200°C . Продуктом реакции является циклогексан:



2. Хлорирование бензола при ультрафиолетовом облучении или при высоких температурах приводит к образованию гексахлорциклогексана, применяемого в качестве инсектицида:

**В. Реакции окисления.**

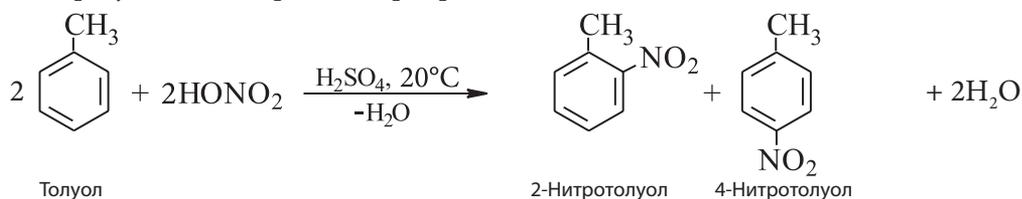
Полное окисление (горение) приводит к образованию оксида углерода (IV) и воды и выделению теплоты. Бензол и его гомологи горят коптящим пламенем (объясни почему):

$$2\text{C}_6\text{H}_6 + 15\text{O}_2 \longrightarrow 12\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + Q$$

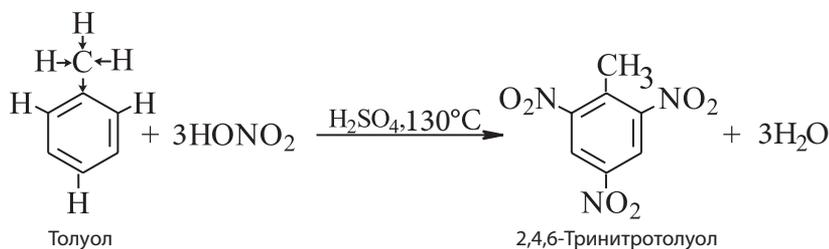
***Химические свойства гомологов бензола (алкилбензолов)**

Во многих свойствах гомологи бензола подобны бензолу. В то же время, у них есть свойства, обусловленные присутствием в их молекулах алкильных радикалов.

Опытным путем установлено, что толуол (метилбензол) нитруется легче бензола, образуя два изомерных нитропроизводных:



Нагревание толуола при 130°C в избытке нитрующей смеси приводит к образованию 2,4,6-тринитротолуола:



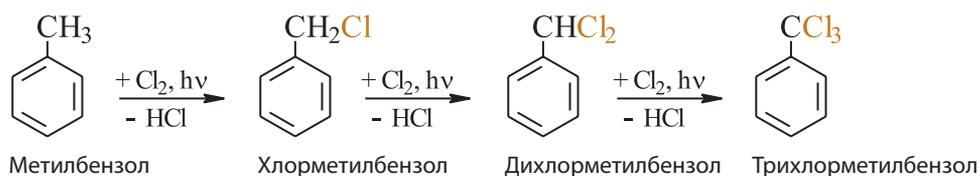
2,4,6-Тринитротолуол (под названием *тротил* или *тол*) применяется как взрывчатое вещество.

Следовательно, метильная группа толуола влияет на реакционную способность ароматического ядра, придавая большую подвижность атомам водорода в положениях 2, 4, 6.

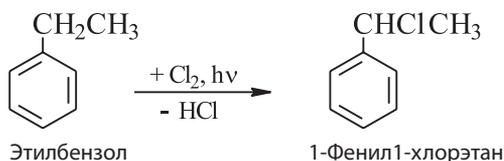
В свою очередь, ароматическое ядро влияет на подвижность атомов водорода метильной группы. В определенных условиях эти атомы водорода могут быть замещены на другие атомы (галоген) или группы атомов (NO_2). Эти реакции протекают легче, чем для метана (толуол можно представить как метан, в котором один атом водорода замещен на фенильную группу $-(\text{C}_6\text{H}_5)$: CH_3-H ; $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_5$).

ДОПОЛНЕНИЕ

Взаимное влияние метильной группы и ароматического ядра было подтверждено при изучении реакций галогенирования толуола. Так, установлено, что хлорирование толуола при нагревании или освещении приводит к продуктам замещения в боковой цепи аналогично хлорированию алканов:

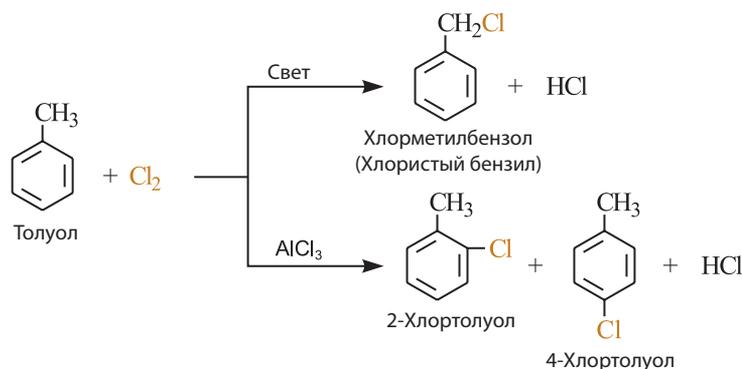


Влияние ароматического ядра на этильную группу приводит к увеличению подвижности атомов водорода в α -положении (атомов водорода при углероде, соединенном с ядром):



Галогенирование толуола в присутствии катализатора (AlCl_3) и без освещения приводит к замещению атомов водорода ядра в положениях 2 и 4 относительно метильной группы.

Эти два процесса представлены в следующей схеме:



Эти примеры показывают, как важно знать условия, в которых следует проводить реакцию, для получения нужного продукта.

*Доказательством взаимного влияния алкильных групп (CH_3 -; C_2H_5 -) и ароматического ядра являются реакции окисления гомологов бензола.

Так, при действии на гомологи бензола окислителей (HNO_3 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) боковые цепи легко окисляются с образованием бензойной кислоты:



ДЕМОНСТРАЦИОННЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

Окисление толуола

1. Налей в две пробирки по 1 мл водного раствора перманганата калия и по 1 мл разбавленной (20%) серной кислоты.
2. Добавь в одну пробирку 0,5 мл бензола, в другую – 0,5 мл толуола.
3. Закрой пробирки пробками и энергично перемешай их содержимое.
4. Сделай выводы, наблюдая за изменениями в пробирках.
5. Объясни причину изменения окраски в пробирке с толуолом.

2.3.3.

Получение ароматических углеводородов и их применение



Рис. 2.41. Применение бензола и его производных: 1 – пестициды; 2 – добавки к бензину; 3 – пластмассы; 4 – лекарства; 5 – синтез анилина; 6 – растворители (ацетон); 7 – инсектициды.

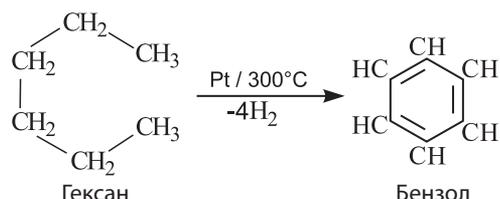
А. Природные источники

1. Ароматические углеводороды выделяют из газов и смолы, образующихся при производстве кокса из каменного угля. При температурах 900-1000°C образуется коксовый газ, содержащий бензол, толуол и небольшие количества других аренов.

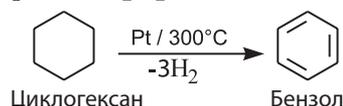
2. Другой источник ароматических углеводородов – нефть. Она содержит 20-50% ароматических углеводородов (бензол и толуол составляют около 10-15%).

Б. Методы синтеза

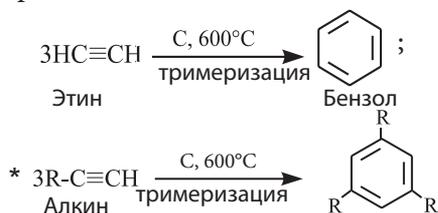
Если пары нормальных алканов с шестью или большим числом атомов углерода пропускать над металлическим катализатором (Pt, Cr, V) при 300°C, то происходит **дегидроциклизация** или **ароматизация**. Из гексана, например, получается бензол:



*В промышленности ароматические углеводороды получают также при **дегидрировании** циклоалканов нефти:



3. Бензол и его тризамещенные гомологи получают при тримеризации алкинов.



Бензол является ценным сырьём для получения лекарств, взрывчатых веществ, пестицидов (средств защиты растений), пластмасс и синтетических волокон (рис. 2.41).

Задание 2.22. Составь эссе о том, что показано на рисунке 2.41.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

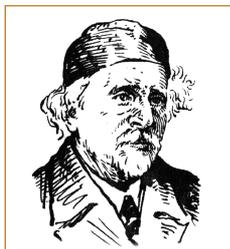
1. **Дай определение** понятиям:
 - а) реакции замещения в ароматическом ядре;
 - б) реакция хлорирования;
 - в) реакция нитрования;
 - г) реакции присоединения к ароматическому ядру.
2. **Объясни:**
*взаимное влияние метильной группы и ароматического ядра в молекуле толуола.
3. **Сравни** химические свойства:
 - а) бензола и этена;
 - б) *бензола и толуола.
Обоснуй свой ответ схемами соответствующих реакций.
4. ***Отметь** буквой **И** (истинно) или **Л** (ложно) следующие утверждения:

	И	Л
а. Химические свойства бензола определяются присутствием в его молекуле делокализованного секстета π -электронов, придающего молекуле стабильность.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
б. Толуол не обесцвечивает раствор KMnO_4 .	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
в. Гомологи бензола более реакционноспособны, чем бензол.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
5. ***Напиши** структурные формулы следующих соединений: 1,3-диметилбензол, 2-нитротолуол, 2,4,6-тринитротолуол, бромбензол, 4-нитроэтилбензол.
6. **Заполни** свободные места:
 - а. Бензол проявляет ненасыщенный характер, так как имеет дефицит атомов
 - б. *Дегидрированием циклогексана получают
 - в. Хлорирование бензола при освещении идет как реакция, в которой получается
 - г. Несмотря на то, что бензол сильно ненасыщен, он легче участвует в реакциях, чем в реакциях
7. **Напиши** схемы реакций следующих превращений:

$$\text{CH}_4 \rightarrow 3\text{A} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$$
 Назови вещества А и Б и укажи условия всех реакций.
8. **Реши задачи:**
 - а. При нитровании бензола получено 157,5 г нитробензола. Вычисли массу бензола, вступившего в реакцию.
(О.: 99,84 г)
 - б. Углеводород содержит 92,31% углерода и 7,69% водорода. Плотность его паров по воздуху равна 2,69. Установи молекулярную формулу углеводорода.
(О.: C_6H_6)

2.3.4.

Генетическая связь между углеводородами



Н.Д. Зелинский
(1861-1953)

Русский химик-органик, академик. Один из основателей теории органического катализа. Занимался химией нефти.

Углеводороды являются самыми простыми органическими веществами. В их состав входят только два элемента – углерод и водород. Но, несмотря на это, они образуют огромное количество соединений состава C_nH_m .

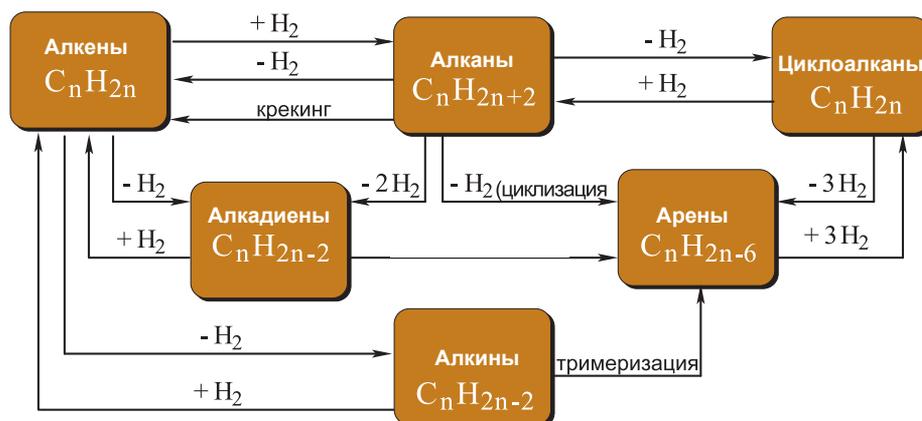
Невообразимое количество углеводородов обязано своим существованием свойству атомов углерода соединяться простыми, двойными и тройными связями, образуя цепочки различного строения.

Реакции взаимного превращения углеводородов в большинстве случаев являются каталитическими. Особый вклад в изучение таких реакций внесли русский химик Н.Д. Зелинский (родом из Молдовы) и его ученики.

Ты уже знаешь, что для алканов характерны в основном реакции замещения, а для алкенов, алкадиенов и алкинов – реакции присоединения.

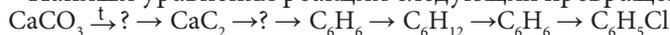
Для ароматических углеводородов характерны реакции замещения, но в других условиях.

Схема 2.11. Генетическая связь между углеводородами



Задание 2.23. • Приведенные на схеме 2.11 превращения проиллюстрируй уравнениями реакций на примере углеводородов с шестью атомами углерода.

• Напиши уравнения реакций следующих превращений::



***Работа в группе** Напишите общие уравнения реакций горения углеводородов, представленных в таблице, и заполните свободные места:

Характеристики	Углеводороды				
	Алканы	*Циклоалканы	Алкены	Алкадиены	Алкины
Общее уравнение реакции горения					
Соотношение между продуктами горения					
Примеры					

2.3.5.

Расчётные задачи по общей формуле и характерным реакциям аренов

I. Установление молекулярной формулы аренов по общей формуле и массовой доле одного из элементов.

Задача 1

Установите молекулярную формулу ароматического углеводорода, который содержит 92,3% углерода.

Дано:
 $\omega(\text{C}) = 92,3\%$
 $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ -?

Решение:

1. Напишем общую формулу аренов и рассчитаем относительную молекулярную массу:

$$\text{C}_n\text{H}_{2n-6}, \text{Mr}(\text{C}_n\text{H}_{2n-6}) = 14n - 6$$

2. Вычислим значение n из соотношения:

$$\omega(\text{C}) = \frac{12n}{14n - 6} \cdot 100\%; \quad 92,3\% = \frac{12n}{14n - 6} \cdot 100\%;$$

$$92,3(14n - 6) = 1200n, \text{ откуда } n = 6.$$

3. Подставим значение n в общую формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n-6} = \text{C}_6\text{H}_6$.

Ответ: молекулярная формула – C_6H_6 .

II. *Установление молекулярной формулы аренов по общей формуле и продуктам их горения.

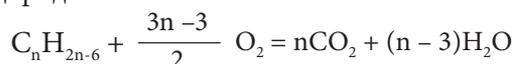
Задача 2

После сгорания в кислороде ароматического углеводорода, содержащего одно бензольное ядро, молярное отношение израсходованного кислорода и CO_2 оказалось равным 7,5 : 6. Определите молекулярную формулу арена.

Дано:
 $\nu(\text{O}_2) : \nu(\text{CO}_2) = 7,5 : 6$
 $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ -?

Решение:

1. Напишем общее уравнение горения ароматического углеводорода:



2. Из уравнения реакции и условия задачи следует:

$$\frac{\nu(\text{O}_2)}{\nu(\text{CO}_2)} = \frac{\frac{3n-3}{2}}{n} = \frac{7,5}{6}, \text{ откуда } 3n = 18; n = 6.$$

Формула арена C_6H_6 .

Ответ: молекулярная формула ароматического углеводорода – C_6H_6 .

III*. Расчёты по уравнениям характерных реакций аренов.

Задача 3

При бромировании 7,8 г ароматического углеводорода образовалось 15,7 г монобромпроизводного. Определите молекулярную формулу углеводорода и монобромпроизводного.

Дано:

$$m(\text{C}_n\text{H}_{2n-6}) = 7,8 \text{ г}$$

$$m(\text{C}_n\text{H}_{2n-7}\text{Br}) = 15,7 \text{ г}$$

$$\text{C}_n\text{H}_{2n-6} - ?$$

$$\text{C}_n\text{H}_{2n-7}\text{Br} - ?$$

Решение:

1. **Напишем** уравнение реакции бромирования арена в общей форме: $\text{C}_n\text{H}_{2n-6} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n-7}\text{Br} + \text{HBr}$

2. **Вычислим** относительную молекулярную массу арена и монобромпроизводного:

$$Mr(\text{C}_n\text{H}_{2n-6}) = 12n + 2n - 6 = 14n - 6; Mr(\text{C}_n\text{H}_{2n-7}\text{Br}) = 12n + 2n - 7 + 80 = 14n + 73$$

3. **Определим** количество вещества арена и монобромпроизводного:

$$\nu(\text{C}_n\text{H}_{2n-6}) = \frac{m(\text{C}_n\text{H}_{2n-6})}{M(\text{C}_n\text{H}_{2n-6})} = \frac{7,8}{14n - 6};$$

$$\nu(\text{C}_n\text{H}_{2n-7}\text{Br}) = \frac{m(\text{C}_n\text{H}_{2n-7}\text{Br})}{M(\text{C}_n\text{H}_{2n-7}\text{Br})} = \frac{15,7}{14n + 73}.$$

4. **Определим** значение n из соотношения, вытекающего из уравнения реакции:

$$\nu(\text{C}_n\text{H}_{2n-6}) = \nu(\text{C}_n\text{H}_{2n-7}\text{Br}); \frac{7,8}{14n - 6} = \frac{15,7}{14n + 73};$$

$$7,8(14n + 73) = 15,7(14n - 6), \text{ откуда } n = 6.$$

5. **Подставим** значение n в общие формулы: C_6H_6 и $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$.

Отвeт: формула ароматического углеводорода – C_6H_6 , производного – $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Определите молекулярную формулу углеводорода, содержащего 92,4% С и имеющего плотность по воздуху равную 2,7. (О.: C_6H_6)
2. *При горении 1 моля органического вещества образовалось 224 л CO_2 и 89,6 л паров H_2O . Установите молекулярную формулу вещества и напишите уравнение его горения. (О.: C_8H_{10})
3. *При горении арена образовались 1 моль паров воды и 2 моля CO_2 . Какой арен сожгли? (О.: C_6H_6)
4. *Органическое вещество не обесцвечивает бромную воду и плотность его паров по водороду равна 39. При сжигании 2,6 г вещества образуется 8,8 г CO_2 и 1,8 г H_2O . Какова формула этого вещества? (О.: C_6H_6)
5. Какая масса карбида кальция, содержащего 20% примесей, необходима для получения ацетилена, из которого можно синтезировать 2 л бензола (плотность бензола 0,88 г/см³)? (О.: 5,2 кг)
6. *Сколько бромбензола получится при бромировании 15,6 г бензола, если считать, что бромирование происходит количественно? (О.: 31,4 г $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$)
7. Какой объём кислорода будет израсходован для полного сгорания 2,5 г толуола, содержащего 4% негорючих примесей? (О.: 5,26 л)
8. Плотность паров арена по водороду равна 46. При сжигании 13,8 г этого арена получили 23,52 л CO_2 (н. у.) и 10,8 г H_2O . Какова его молекулярная формула? (О.: C_7H_8)

ЗАВЕРШАЮЩАЯ ОЦЕНКА ЗНАНИЙ

Гуманитарный профиль

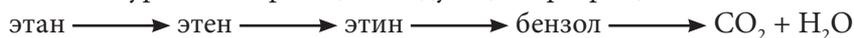
1. Укажи общую формулу гомологического ряда бензола.
2. Напиши и назови структурные формулы трёх гомологов бензола.
3. Сравни состав, строение и свойства углеводородов со следующими структурными формулами:



4. Допиши схемы реакций и назови получающиеся продукты:



5. Напиши уравнения реакций следующих превращений:



6. Заполни свободные места в следующих утверждениях:

а. Хотя бензол является углеводородом, он легче участвует в реакциях, чем в реакциях

б. Бензол является углеводородом

в. Бензол получается при этина.

г. Метилбензол C₆H₅-CH₃ является бензола, так как отличается от него группой атомов, называемой

7. Отметь каждое утверждение буквой **И** (если оно истинно) или **Л** (если оно ложно):

а. Первая циклическая структурная формула бензола была предложена Кекуле в 1865 году.

И	Л
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

б.* В молекуле бензола шесть σ-связей С-С образуют правильный шестиугольник.

<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
--------------------------	--------------------------

в. Отношение чисел атомов С и Н в молекуле бензола равно 1:1.

<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
--------------------------	--------------------------

г. Бензол и гексан являются насыщенными углеводородами.

<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
--------------------------	--------------------------

8. Реша задачи:

а. Вычисли, сколько молей кислорода пойдёт на горение 2 молей бензола.

(О.: 15 моль)

б. Какова молекулярная формула ароматического углеводорода, содержащего 91,3% углерода?

(О.: C₇H₈)

2.4.

Природные источники углеводородов и их переработка

2.4.1.

Природные источники углеводородов

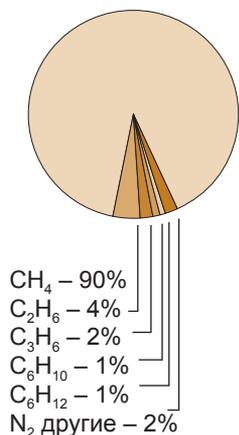


Рис. 2.42. Состав природного газа в объемных процентах.



Рис. 2.43. Природный газ: 1 – добыча; 2 – хранение; 3 – переработка.

Главными природными источниками углеводородов являются природный газ, нефть и каменный уголь.

Залежи природного газа обычно находятся там же, где залежи нефти или угля.

Месторождения этих природных источников находятся в Азии, Европе, Африке, Северной и Центральной Америке. Главными экспортёрами нефти являются Россия, Кувейт, Саудовская Аравия, Ирак, Иран, Индонезия, Ливия, Алжир. Более скромными запасами нефти обладают Румыния, Украина и Республика Молдова. На юге нашей страны было открыто месторождение нефти.

Природный газ, независимо от месторождения, является смесью предельных углеводородов, в которой преобладает метан (75–98%). Состав природного газа зависит от места его добычи. На рис. 2.42 показаны главные компоненты природного газа. Большие количества метана скапливаются в угольных шахтах. Природный газ в свободном состоянии образует большие скопления в земной коре. Смесью метана с кислородом или воздухом взрывается от искры. Это служит причиной сильных взрывов, которые происходят время от времени в угольных шахтах, и из-за этого метану дали название «рудничный газ».

Природный газ добывают с помощью скважин и передают потребителям по трубопроводам (рис. 2.43).

Нефть. Латинское название нефти – *petroleum*, происходит от слов *petra* (камень) и *oleum* (масло).

Нефть образовалась, по-видимому, из древних отложений на дне некоторых морей. Эти отложения были результатом разложения морской микрофауны и флоры. Они претерпели ряд биологических превращений без доступа кислорода (анаэробные) под действием бактерий, затем последовали медленные химические изменения при каталитическом действии горных пород, в контакте с которыми они находились.

Нефть представляет собой смесь твердых и газообразных углеводородов, растворенных в жидких углеводородах. Наряду с нормальными алканами, нефть содержит разнообразные углеводороды (изоалканы, циклоалканы, арены с боковыми цепями) и примеси азот-, кислород- и

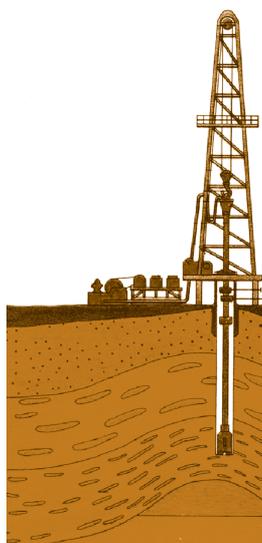


Рис. 2.44. Буровая скважина.



Рис. 2.45. Нефтеперерабатывающий завод.



Рис. 2.46. Каменный уголь.

серосодержащих органических соединений. Химический состав сырой нефти различен у разных месторождений из-за того, что каждое месторождение образовалось в определенных условиях, зависевших от географической зоны, температуры, давления, катализаторов, ферментов и, особенно, бактерий.

Месторождения нефти находятся в земной коре на разных глубинах (до 4000 м). Для того, чтобы поднять нефть на поверхность с глубин, на которых она образовалась миллионы лет назад, в земле бурят скважины (рис. 2.44). Добытую нефть освобождают от воды и механических примесей и транспортируют на нефтеперерабатывающие заводы (рис. 2.45).

Физические свойства. Нефть – вязкая жидкость бурого цвета с голубовато-зеленой флуоресценцией и характерным запахом. Она легче воды и нерастворима в ней. Поэтому, попадая в воду в результате аварий при морской транспортировке, нефть образует на ней пленку, препятствующую доступу кислорода к воде и вызывающую гибель морских организмов. Как смесь различных соединений, нефть не имеет постоянной температуры кипения, непрерывно перегоняясь в интервале 30–360°C.

Каменный уголь образовался из растений в результате биологических и химических превращений в анаэробных условиях (рис. 2.46). В ходе этих превращений содержащийся в материале кислород улетучился в виде H_2O и CO_2 , азот – в виде NH_3 и N_2 . Содержание углерода увеличивалось одновременно с возрастом месторождения.

По содержанию углерода различают три типа ископаемых углей:

- а) *торф* – имеет ок. 50% С и малую теплотворную способность;
- б) *бурый уголь* – имеет ок. 55-65% С, при горении выделяет много дыма;
- в) *каменный уголь* – самый распространённый уголь с 75-90% С;
- г) *антрацит* – уголь высшего качества с 98% С, при горении выделяет много тепла и мало дыма.

Знаешь ли ты, что ...

Из всех стран Среднего Востока, Саудовская Аравия является самым крупным производителем нефти в мире, ее доля в мировой добыче составляет 25%, Ирака – 10,8%, Арабских Эмиратов – 9,3%, Ирана – 8,6%.

Запасы каменного угля на Земле намного превышают запасы газа и нефти (рис. 2.47).



Если исходить из мирового расхода нефтепродуктов за 2000 г (3503,6 млн. т), то мировых запасов нефти (142,1 млрд. т) хватит на 50–65 лет, т. е. приблизительно до 2058 года.

2.4.2.

Продукты переработки природных источников углеводородов

Природный газ применяется для получения тепла. Как топливо, он превосходит уголь и нефтепродукты: более выгоден, т. к. легче транспортируется, и менее вреден с точки зрения экологии. Он находит разнообразное применение, особенно как сырье для химической промышленности, для которой он – один из самых ценных видов сырья.

Каменный уголь применяется в качестве сырья в производстве жидкого топлива (бензин, солярка и др.). Для этого уголь гидрируют в присутствии катализаторов (соли Mo, Sn, Fe).

Органические соединения, получаемые из угля, являются сырьем для различных химических производств. Коксовый газ и дёготь после ректификации применяются в органическом синтезе, кокс – в металлургии. Каменный уголь является единственным энергоносителем для металлургии (мировое потребление угля для этой цели достигает 2 млрд. тонн ежегодно).



Нефть. При перегонке нефти в лаборатории (рис. 2.48) можно убедиться, что она разделяется на фракции: вначале в приемник переходит жидкость с низкой температурой кипения, затем при более высоких температурах – углеводороды с большей молекулярной массой. Нефть вначале перегоняют при обычном давлении (первичная перегонка), затем в вакууме (вторичная перегонка).

Первичную перегонку нефти проводят в ректификационных колоннах.

При этом получают много фракций, кипящих при разных температурах, и применяемых как горючее или смазочный материал. Остаток от первичной перегонки – мазут, далее подвергают перегонке при пониженном давлении (таблица 2.11).

Таблица 2.11. Главные нефтяные фракции

Фракция	Интервал кипения, °С	Состав	Применение
<i>а) Первичная перегонка</i>			
Газы	<40	$C_1 - C_4$	Газовое горючее
Легкий бензин (петролейный эфир)	40-100	$C_5 - C_8$	Растворитель, жидкое горючее
Тяжелый бензин (лигроин)	100-180	$C_7 - C_{10}$	Горючее, сырье для вторичной переработки
Уайт-спирит	150-190	$C_8 - C_{12}$	Горючее для турбореактивных двигателей
Керосин	200-270	$C_{10} - C_{15}$	Горючее для самолетов
Соляровое масло (солярка)	270-360	$C_{16} - C_{20}$	Дизельное горючее, сырье для вторичной переработки
Мазут	>360	$>C_{20}$	Жидкое горючее, сырье для вторичной переработки
<i>б) Вторичная перегонка</i>			
Смазочные масла	–	$C_{18} - C_{22}$	Смазочные материалы для автомобильных двигателей
Парафин	–	$C_{23} - C_{29}$	В технике, медицине, в свечном производстве
Битум – остаток	–	остатки	В строительстве дорог (в составе асфальта)

При вторичной перегонке (перегонке при пониженном давлении) мазута получают обычные смазочные масла, из парафиносодержащего мазута после удаления парафина получают специальные масла для автомобилей и самолетов. Остаток от перегонки мазута – битум, применяют при изготовлении асфальта для дорожных покрытий.

***Октановое число (О.Ч.)**. Бензин используется как горючее для автомобилей с двигателями внутреннего сгорания. Пары бензина смешиваются с воздухом в карбюраторе двигателя, затем попадают в цилиндры, где сжимаются и поджигаются электрической искрой. Часто во время сжатия происходит детонация (преждевременное самовоспламенение), которая приводит к быстрому износу двигателя.

Способность смеси паров бензина с воздухом выдерживать сжатие без детонации выражается октановым числом (О.Ч.).

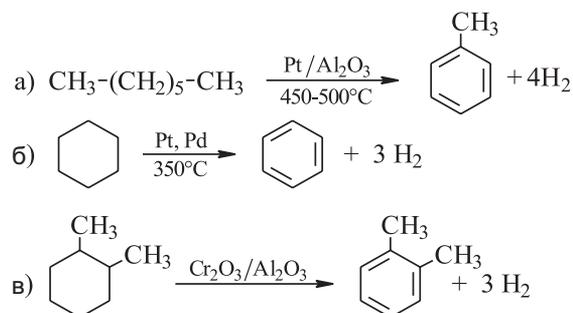
Бензины, полученные при первичной перегонке из парафинсодержащих нефтей, имеют низкое октановое число (50–70). Для повышения октанового числа к бензину добавляют антидетонаторы – чистый изооктан или тетраэтилсвинец $Pb(C_2H_5)_4$. Свинец, выбрасываемый в атмосферу с выхлопными газами, является одним из опаснейших загрязнителей окружающей среды.

Низшие углеводороды (C_2 – C_5) являются ценным сырьем для химической промышленности. Их получают в ходе различных процессов, с которыми ты уже знаком – крекинг, каталитический риформинг, изомеризация, дегидрирование, алкилирование и др.

Бензины, кипящие около $200^\circ C$, в промышленности подвергают *термическому* или *каталитическому крекингу*.

***Термический крекинг** проводят нагреванием углеводородов до 500 – $600^\circ C$. Сырьем служат соляровое масло или мазут. При этом получают крекингový бензин, газообразные алканы и алкены (C_2 – C_4).

*Химические процессы, происходящие при **каталитическом крекинге**, те же, что и при термическом – разрыв простых C – C и C – H связей в углеводородах тяжелых нефтяных фракций. Применение алюмосиликатных природных или синтетических катализаторов позволяет снизить температуру крекинга до 450 – $500^\circ C$:



При каталитическом крекинге солярки (C_{12} – C_{20}) получают фракцию C_3 – C_5 , газы и ароматические углеводороды. В ходе каталитического крекинга алканы циклизуются с образованием ароматических углеводородов (ароматизация) или бензинов высокого качества.

Установлено, что различные энергоносители при горении выделяют различные количества тепла. Поэтому для оценки горючего определяют его *удельную теплоту сгорания*. Эта величина показывает количество теплоты, выделяющейся при полном сгорании 1 кг горючего (или 1 м³ газа) (таблица 2.12).

Таблица 2.12. Характеристики некоторых энергоносителей

	Горючее	Содержание углерода, %	Удельная теплота сгорания, кДж/кг
1	Дерево	50	10 000
2	Каменный уголь	50-70	42 000
3	Нефть	85,5	46 000
4	Природный газ	85-95	40 000

Знаешь ли ты, что...

Октановое число (О.Ч.) является условной величиной и равно массовой доле 2,2,4-триметилпентана (изооктана) в смеси, составленной из изооктана (О.Ч. = 100) и гептана (О.Ч. = 0).

2.4.3.

Защита окружающей среды от загрязнений, образующихся при использовании природного газа, нефти и каменного угля



Рис. 2.49. Загрязнение воздуха.

Индустриализация в мировом масштабе негативно отражается на окружающей среде. Загрязнение окружающей среды в высокоразвитых странах достигло тревожного уровня. Возникла необходимость принятия конкретных мер по борьбе с ним.

Защите подлежат следующие природные объекты: воздух, вода, почва и недра Земли, наземная и подводная растительность. Нуждаются в защите города и населенные пункты.

В зависимости от вида промышленной деятельности, загрязнителями могут быть твердые частицы, жидкости, газы и пары (рис. 2.49). Из них наиболее пагубными являются:

1. Сырая нефть, которая в больших количествах загрязняет почву и воды в результате аварий, происходящих при транспортировке её к местам переработки.

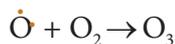
2. Оксид углерода (II) (угарный газ), образующийся при неполном сгорании различных видов горючего. В крови он связывается в стабильный комплекс с гемоглобином, оказывая токсическое действие на живые организмы. Нахождение человека в закрытом помещении, в котором концентрация этого газа составляет 10%, в течение 2 минут приводит к смерти.

3. Оксиды азота и серы попадают в воздух при горении природного топлива. Поэтому их считают первичными загрязнителями атмосферы. Соединения азота и серы присутствуют в виде примесей в большинстве видов углеводородного горючего. В процессе горения образуются кислотные оксиды (SO_2 , SO_3 , N_xO_y), приводящие к двойному загрязнению среды. Во-первых, при растворении в воде они образуют кислоты, и, как следствие, являются причиной «кислотных» дождей (рис. 2.50). Во-вторых, эти оксиды при действии ультрафиолетового излучения образуют с углеводородами, выброшенными в атмосферу при неполном сгорании в двигателях автомобилей, слой очень загрязненного воздуха – *смог*¹.

В этих процессах участвует радикал кислорода, инициирующий цепную реакцию:



Этот радикал взаимодействует с молекулой кислорода и образует молекулу озона:



Озон – это газ, токсичный как для животных, так и для растений. Он является вторичным загрязнителем атмосферы. Если в атмосфере отсутствуют углеводороды, озон с оксидом азота (II) образует оксид азота (IV):

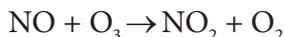


Рис. 2.50. Последствия кислотного дождя.

¹ Смог – устойчивый туман или загрязненный воздух с пониженной прозрачностью, удерживающийся в определенной зоне много дней подряд.

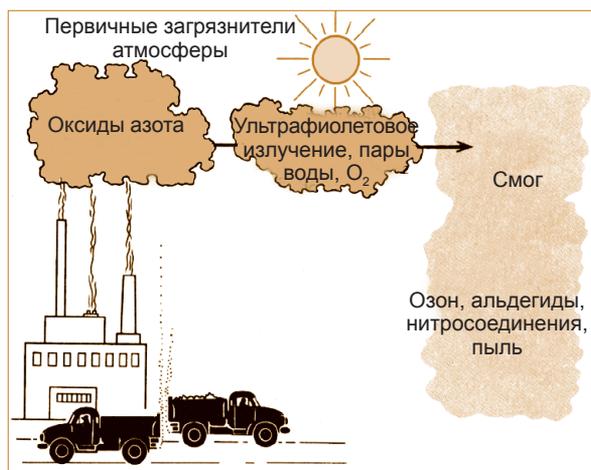


Рис. 2.51. Образование смога.

нии топлива. Они также входят в состав смога.

5. Соединения свинца загрязняют атмосферу в результате использования тетраэтилсвинца – $Pb(C_2H_5)_4$ в качестве антидетонационной добавки к бензинам. Свинец и его соединения очень токсичны. Попадая в живой организм, они способны накапливаться в нем. Сильнее всего от свинца страдает центральная нервная система. Наибольшая концентрация свинца в городских зонах, где его находят в воздухе, в дождевой воде и в сельхозпродуктах. Национальные и международные организации предъявляют строгие требования к защите окружающей среды.

Меры по защите окружающей среды от загрязнений

Разнообразие загрязнителей атмосферы, вод и почвы требует, соответственно, и разнообразных методов борьбы с их вредным влиянием.

Так, были установлены санитарные нормы для проектирования промышленных предприятий, предусматривающие уменьшение загрязнения воздуха выбросами в атмосферу. Существуют установки для улавливания и обезвреживания промышленных отходов. Для улавливания золы и копоти применяются различные системы – сухие (электрофильтры, фильтры-жалюзи, батареи циклонов) и влажные (водяная завеса). Применение их значительно уменьшает степень загрязнения воздуха твердыми частицами различных веществ.

Борьба с загрязнением газами требует применения значительно более сложных установок. Поэтому, для уменьшения до минимума количества вредных газов, выделяемых в атмосферу, рекомендуется применение горючих, дающих как можно меньше дыма при горении или сгорающих полностью.

Электрификация и газификация промышленных предприятий способствует уменьшению загрязнения воздуха. Для того, чтобы избежать отравления выхлопными газами, рекомендуется строить дороги и шоссе вдали от населенных пунктов, а также создание защитных зеленых зон.

Знаешь ли ты, что...

Зернышко урана ^{238}U производит такое же количество теплоты, какое выделяется при сгорании 2,7 тонны угля или 1,9 тонны нефти.

Этот «закрытый» цикл поддерживает в атмосфере постоянное содержание оксида азота (IV). В присутствии углеводородов цикл разрывается. Озон реагирует с алкенами, образуя органические радикалы, которые с оксидами азота дают альдегиды и нитроалканы.

Как и озон, эти соединения являются вторичными загрязнителями атмосферы, составляющими смог (рис. 2.51).

4. Твердые частицы углевода (сажа, копоть) попадают в атмосферу при неполном сгора-

2.4.4.*

Расчётные задачи по теме Природные источники углеводородов

Задача 1

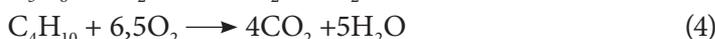
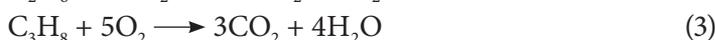
Какой объём воздуха необходим для полного сгорания 5 м³ смеси, содержащей по объёму 65% метана, 15% этана, 10% пропана, 5% бутана и 5% азота? Воздух содержит по объёму 21% кислорода.

Дано:

$$\begin{aligned} V_{\text{смеси}} &= 5 \text{ м}^3 \\ \varphi(\text{CH}_4) &= 65\% \\ \varphi(\text{C}_2\text{H}_6) &= 15\% \\ \varphi(\text{C}_3\text{H}_8) &= 10\% \\ \varphi(\text{C}_4\text{H}_{10}) &= 5\% \\ \varphi(\text{N}_2) &= 5\% \\ \varphi(\text{O}_2) &= 21\% \end{aligned}$$

V(возд.) - ?

Решение:

1. Напишем уравнения реакций горения газов:**2. Вычислим объёмы газов, составляющих 5 м³, используя соотношение:**

$$\varphi_{(\text{газ})} = \frac{V_{(\text{газ})}}{V_{(\text{смеси})}} \cdot 100\%, \text{ откуда } V_{(\text{газ})} = \frac{\varphi_{(\text{газ})} \cdot V_{\text{смеси}}}{100\%}$$

$$V(\text{CH}_4) = \frac{65 \cdot 5}{100} = 3,25 \text{ м}^3; \quad V(\text{C}_2\text{H}_6) = \frac{15 \cdot 5}{100} = 0,75 \text{ м}^3; \quad V(\text{C}_3\text{H}_8) = \frac{10 \cdot 5}{100} = 0,5 \text{ м}^3;$$

$$V(\text{C}_4\text{H}_{10}) = \frac{5 \cdot 5}{100} = 0,25 \text{ м}^3; \quad V(\text{N}_2) = \frac{5 \cdot 5}{100} = 0,25 \text{ м}^3.$$

3. Вычислим по уравнениям (1-4) объём воздуха, необходимый для полного сгорания каждого газа:

Из уравнения (1) следует:

$$1V(\text{CH}_4) \text{ расходует } 2V(\text{O}_2)$$

$$3,25 \text{ м}^3 \text{ ————— } V_1(\text{O}_2)$$

$$V_1(\text{O}_2) = \frac{3,25 \cdot 2V(\text{O}_2)}{1V(\text{CH}_4)} = 3,25 \text{ м}^3 \cdot 2 = 6,5 \text{ м}^3$$

Аналогично, из уравнений (2), (3) и (4) следует:

$$V_{(2)}(\text{O}_2) = 0,75 \text{ м}^3 \cdot 3,5 = 2,63 \text{ м}^3, \quad V_{(3)}(\text{O}_2) = 0,5 \text{ м}^3 \cdot 5 = 2,5 \text{ м}^3,$$

$$V_{(4)}(\text{O}_2) = 0,25 \text{ м}^3 \cdot 6,5 = 1,63 \text{ м}^3.$$

4. Вычислим суммарный объём необходимого кислорода:

$$V_t(\text{O}_2) = V_{(1)}(\text{O}_2) + V_{(2)}(\text{O}_2) + V_{(3)}(\text{O}_2) + V_{(4)}(\text{O}_2);$$

$$V_t(\text{O}_2) = (6,5 + 2,63 + 2,5 + 1,63) \text{ м}^3 = 13,26 \text{ м}^3.$$

5. Вычислим объём воздуха, необходимого для горения:

$$V_{(\text{возд.})} = \frac{V(\text{O}_2)}{\varphi(\text{O}_2)}; \quad V_{(\text{возд.})} = \frac{13,26 \text{ м}^3}{0,21} = 63,14 \text{ м}^3.$$

Ответ: V(воздуха) = 63,14 м³.

Задача 2

Вычислите объём воздуха, необходимого для горения 0,5 кг бензина, в составе которого только изомеры октана.

Дано:

$$m(\text{бензина}) = 0,5 \text{ кг}$$

$$\varphi(\text{O}_2) \text{ в воздухе} = 21\%$$

$$V(\text{воздуха}) - ?$$

Решение:

1. Напишем уравнение реакции горения изомеров октана:



2. Вычислим количество вещества бензина, состоящего из октана:

$$M(\text{C}_8\text{H}_{18}) = 114 \text{ г/моль}; \nu(\text{C}_8\text{H}_{18}) = 500 \text{ г} : 114 \text{ г/моль} = 4,39 \text{ моль.}$$

3. Определим количество вещества и объём кислорода, необходимого для горения:

$$\nu(\text{O}_2) = 12,5 \nu(\text{C}_8\text{H}_{18}) = 12,5 \cdot 4,39 \text{ моль} = 54,875 \text{ моль};$$

$$V(\text{O}_2) = \nu \cdot V_m = 54,875 \text{ моль} \cdot 22,4 \text{ л/моль} = 1229,2 \text{ л.}$$

4. Вычислим объём воздуха, зная содержание в нём кислорода (21% об.):

$$\varphi(\text{O}_2) = \frac{V(\text{O}_2)}{V(\text{возд.})} \cdot 100\%; V(\text{возд.}) = \frac{V(\text{O}_2) \cdot 100\%}{\omega} = \frac{1229,2 \text{ л} \cdot 100\%}{21\%} = 5853,3 \text{ л или } 5,853 \text{ м}^3.$$

Ответ: для горения 0,5 кг бензина, в составе которого только изомеры октана, необходимо 5,853 м³ воздуха.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Природный газ содержит по объёму 90% метана, 5% этана, 3% CO₂ и 2% N₂. Какой объём воздуха (н. у.) потребуется для сжигания 10 л природного газа?
(О.: 94 л)
2. Какой объём ацетилена (н. у.) может полностью сгореть в 400 м³ O₂?
(О.: 160 м³)
3. Какой объём воздуха (н. у.) потребуется для сжигания 15,48 л бутадиена, содержащего по объёму 3% примесей?
(О.: 393,3 л)
4. Вычислите объём кислорода (н. у.), необходимого для полного сгорания 6,72 л смеси этена и этина, в которой они находятся в объёмном отношении 1:2.
(О.: 17,92 л)
5. При сгорании 30 г антрацита образовалось 53,2 л CO₂ (н. у.). Определите содержание углерода в этом антраците.
(О.: 95%)
6. Какой объём кислорода потребуется для сжигания 30 кг автомобильного бензина, в составе которого по массе 80% изомеров гептана и 20% изомеров октана?
(О.: 73,9 м³)

Работа в группе Пользуясь данными рисунка 2.52, укажите регион, наиболее богатый нефтью.



Рис. 2.52. Распределение запасов нефти по регионам.

2.4.5.*

ЗАВЕРШАЮЩАЯ ОЦЕНКА ЗНАНИЙ

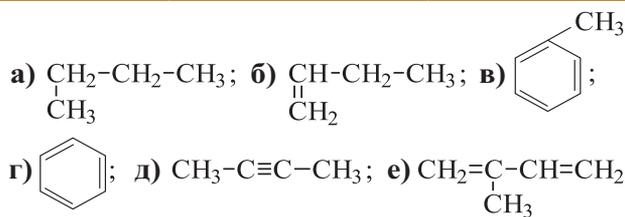
1. Объясни:

Реальный профиль

- а) Чем отличаются понятия «перегонка» и «крекинг нефти».
 б) Какой из углеводородов: C_3H_8 ; C_4H_6 ; C_6H_6 ; C_6H_{12} будет вступать в реакции отщепления (дегидрирования), хлорирования, гидрирования? Напиши схемы реакций и назови их продукты.

2. Заполни таблицу следующим образом: каждую из нижеприведенных формул помести в соответствующую колонку таблицы и напиши название каждого соединения:

C_nH_{2n+2}	C_nH_{2n}	C_nH_{2n-2}	C_nH_{2n-6}



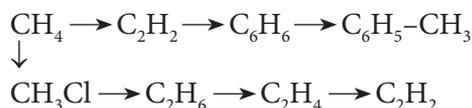
3. Укажи, для каких углеводородов характерны реакции, перечисленные в данной таблице (отметь знаками «+» и «-»)?

Реакция	Насыщенные		Ненасыщенные			Ароматические
	Алканы	Циклоалканы	Алкены	Алкадиены	Алкины	
Замещения						
Присоединения						
Отщепления						
Окисления						
Полимеризации						
Горения						

4. Укажи, как можно получить:

- а) бензол из карбида кальция;
 б) нитробензол из метана.

5. Напиши схемы и укажи условия следующих превращений:

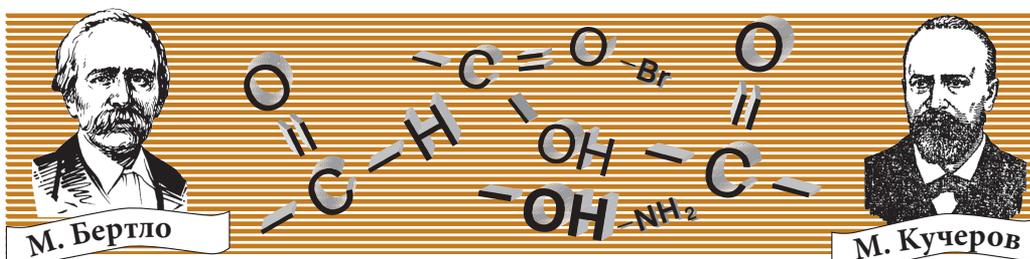


6. Напиши структурные формулы следующих соединений:

- а) 1,4-диэтилбензол; б) изопропилбензол;
 в) 1-метил-2-этилбензол; г) 1,4-дихлорбензол.

7. Реши задачи:

- А. Какой алкен содержит 85,71% С и имеет плотность по воздуху 1,94? (О.: C_4H_8)
 Б. Из ацетилена объемом 3,36 л (н. у.) получили бензол, который затем бромировали. Определи массу полученного бромбензола. (О.: 7,85 г)



Замещением одного или нескольких атомов водорода в молекуле углеводорода атомом или группой атомов других элементов (называемых функциональными группами), получают производные углеводородов, образующие классы органических соединений. Функциональные группы определяют главные химические свойства молекул и принадлежность соединения к определённому классу.

Название класса соединений	Характеристики	Общая формула
Спирты (моно- и поли-)	Производные углеводородов, молекулы которых содержат одну или несколько гидроксигрупп (–OH).	R–OH
Фенолы	Производные бензола, молекулы которых содержат гидроксигруппу, связанную с ароматическим ядром.	Ar–OH
Амины	Органические соединения, молекулы которых содержат одну или более аминогрупп (–NH ₂).	R–NH ₂ , R ₂ NH, R ₃ N
Альдегиды	Кислородные производные углеводородов, молекулы которых содержат альдегидную группу (–CHO).	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$; $\text{Ar}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$
*Кетоны	Производные углеводородов, молекулы которых содержат карбонильную группу (>C=O), связанную с двумя радикалами R или Ar.	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$; $\text{Ar}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$; $\text{Ar}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Ar}$
*Карбоновые кислоты	Производные углеводородов, молекулы которых содержат по крайней мере одну карбоксильную группу (–COOH).	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$; $\text{Ar}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$
*Сложные эфиры	Производные углеводородов, молекулы которых содержат сложноэфирную группу (–COO–), связанную с двумя радикалами R или Ar.	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}$; $\text{Ar}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}$

Субкомпетенции:

Изучив данный раздел, ты сможешь:

- классифицировать и называть производные углеводородов;
- объяснять химическое поведение органических соединений в зависимости от их функциональных групп;
- применять алгоритмы для решения некоторых типов расчётных задач;
- объяснять области применения изученных соединений;
- находить генетические связи между классами органических веществ.

3.1. Гидроксисоединения



- ☉ Что такое функциональная группа?
- ☉ Какие соединения, содержащие функциональную группу, ты уже знаешь?

Определение. Классификация гидроксисоединений

Гидроксисоединения – это органические соединения, получающиеся из углеводов замещением одного или нескольких атомов водорода на группу $-\text{OH}$ (гидроксигруппу).

В зависимости от числа гидроксигрупп в молекуле спирты подразделяются на:

- одноатомные спирты;
- многоатомные спирты (диолы, триолы и др.).

Общая формула моногидроксисоединений $\text{R}-\text{OH}$ (R – органический радикал).

Спирты – это соединения, в которых группа $-\text{OH}$ связана с насыщенным атомом углерода в состоянии sp^3 -гибридизации. *Спиртами также являются соединения, в которых группа $-\text{OH}$ связана с насыщенной частью цепи алкена. Если группа $-\text{OH}$ связана с атомом углерода бензольного цикла, то соединение относится к классу фенолов (рис. 3.1).

3.1.1. Одноатомные насыщенные спирты

Определение. Гомология. *Классификация

Насыщенные одноатомные спирты – это ациклические соединения, содержащие в молекуле гидроксигруппу ($-\text{OH}$), их общая формула $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ или $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$.

Для спиртов также характерно явление гомологии.

*В зависимости от типа атома углерода, с которым связана гидроксигруппа, спирты классифицируют на *первичные*, *вторичные* и *третичные*:



Номенклатура. Изометрия

Систематическое название спирта образуется из названия алкана с тем же числом атомов углерода прибавлением окончаний: *-ол* (для одноатомных спиртов), *-диол* (для двухатомных), *-триол* (для трёхатомных спиртов). Перед окончаниями через дефис цифрами отмечаются места гидроксигрупп в главной цепи.



♦ Радикально-функциональное название спирта образуется из названия углеводородного радикала добавлением окончания *-овый* и слова **спирт** (таблица 3.1).

Изомерия спиртов обусловлена изомерией углеродного скелета и положением гидроксигруппы. *Спирты являются **функциональными изомерами** простых эфиров – соединений с общей формулой R-O-R:

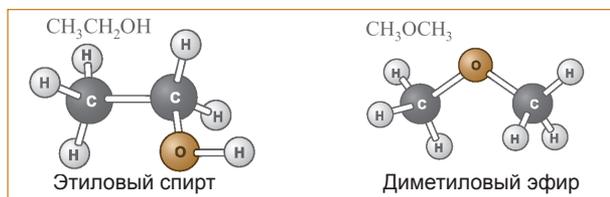
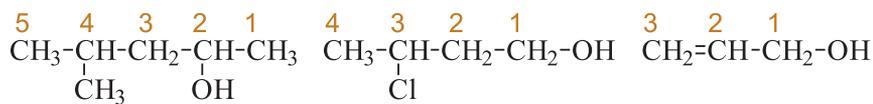


Таблица 3.1. Номенклатура и изомерия спиртов

Молекулярная формула	Структурная формула	Тип изомерии	Номенклатура	
			Систематическое название	♦ Радикально-функциональное название
CH ₄ O	CH ₃ -OH	–	Метанол	Метиловый спирт
C ₂ H ₆ O	CH ₃ -CH ₂ -OH *CH ₃ -O-CH ₃	*функциональная – с диметиловым эфиром.	Этанол Диметиловый эфир	Этиловый спирт
C ₃ H ₈ O	$\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH} \\ \text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_3 \\ * \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_3 \end{array} \right\}$	а) положения группы –ОН; б)* функциональная – с этилметилловым эфиром.	Пропан-1-ол Пропан-2-ол Метилэтиловый эфир	Пропиловый спирт *Изопропиловый спирт
C ₄ H ₁₀ O	$\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH} \\ \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_3 \\ \text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-OH} \\ \text{CH}_3\text{-C(CH}_3\text{)}_2\text{-OH} \\ \text{CH}_3\text{-C(CH}_3\text{)}_3 \end{array} \right\}$	а) положения группы –ОН; б) углеродной цепи; в)*функциональная – с диэтиловым, метилпропиловым и метилпропиловым эфирами.	Бутан-1-ол Бутан-2-ол 2-Метилпропан-1-ол 2-Метилпропан-2-ол	Бутиловый спирт ♦ <i>втор</i> - Бутиловый спирт ♦ <i>И</i> зобутиловый спирт ♦ <i>трет</i> -Бутиловый спирт

*Для названий спиртов более сложного строения: выбирается самая длинная углеродная цепь, содержащая гидроксигруппу и нумеруется так, чтобы место гидроксигруппы получило наименьший номер, при этом она имеет приоритет перед алкильными группами, галогенами и кратными связями:



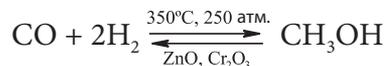
4-Метил-пентан-2-ол

3-Хлор-бутан-1-ол

Проп-2-ен-1-ол

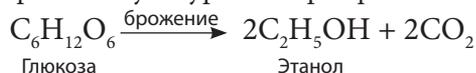
Некоторые спирты, имеющие важное техническое значение, получают в промышленности специальными методами.

***Метанол** производят в промышленности из оксида углерода (II) и водорода (синтез-газ). Реакция протекает при 300–500°C и 250 атм на катализаторе из оксидов цинка и хрома:



Метанол – высокотоксичное вещество, даже в малых количествах. Доза 10 мл повреждает зрительный нерв, что приводит к слепоте. Большие дозы смертельны.

Этанол для пищевых целей получают брожением виноградного сока или глюкозы, полученной из зерновых культур или картофеля по следующей схеме:



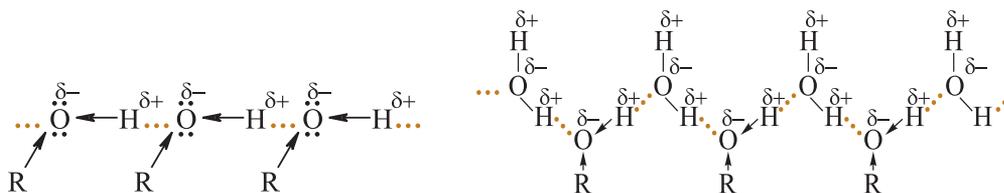
Этанол имеет обжигающий вкус, принятие внутрь его больших количеств вызывает отравление. Всемирная Организация Здравоохранения относит этанол к наркотикам.

Физические свойства спиртов

Как видно из *таблицы 3.2*, в обычных условиях ни один спирт не является газообразным. Одноатомные насыщенные спирты от C₁ до C₁₂ являются жидкостями, остальные – твердые вещества.

Низшие спирты, по сравнению с углеводородами или простыми эфирами той же молекулярной массы, имеют аномально высокие температуры кипения. *Особенности физических свойств спиртов обусловлены возможностью образования их молекулами ассоциатов. Так, между электроположительным (δ+) атомом водорода гидроксигруппы и электроотрицательным атомом кислорода (δ-) другой молекулы действуют силы электростатического притяжения. В жидком и твердом состоянии спирты образуют молекулярные ассоциаты, соединенные *водородными связями*. Водородные связи сильнее связей Ван дер Ваальса и слабее ковалентных.

В ассоциаты могут входить и молекулы воды, этим объясняется растворимость в воде спиртов с низкой молекулярной массой:



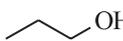
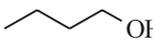
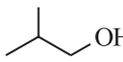
Именно водородные связи являются причиной высоких температур кипения спиртов. Например: этанол C₂H₅OH кипит при +78°C, а его изомер, не содержащий гидроксигруппы – диметилловый эфир (CH₃OCH₃), кипит при –24°C.

Водородные связи не влияют на химические свойства веществ, они влияют только на некоторые их физические свойства.

Из-за водородных связей спирты менее летучи, чем алканы, и лучше растворяются в воде (*табл. 3.2*). При кипении спиртов водородные связи разрываются.

Растворимость в воде уменьшается с удлинением углеродной цепи молекулы спирта. Высшие одноатомные спирты нерастворимы в воде. Растворимость спиртов увеличивается при увеличении числа гидроксигрупп.

Таблица 3.2. Физические свойства некоторых одноатомных спиртов

Структурная формула	*Геометрия молекулы	Температура, °С		Плотность d, г/см ³	S ¹ , г/100 г H ₂ O (20°С)
		плавления	кипения		
CH ₃ OH	—OH	- 97	64,7	0,792	∞
CH ₃ -CH ₂ OH		- 115,0	78,3	0,789	∞
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ OH		- 127	97,2	0,804	∞
CH ₃ -CH(OH)-CH ₃		- 86	82,4	0,786	∞
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ OH		- 90	117,5	0,810	7,9
CH ₃ -CH ₂ -CH(OH)-CH ₃		- 11,4	99,5	0,806	12,5
$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} \end{matrix}$		- 108	108	0,802	10,0
$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{matrix}$		25,5	83	0,789	∞

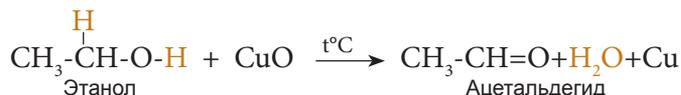
S¹ - растворимость

Творческое задание Сравни температуры кипения изомерных спиртов состава C₄H₁₀O, приведенных в таблице 3.2, и сделай выводы. Построй график в следующих координатах: на оси X – название спирта, на оси Y – температура кипения. Обоснуй форму графика прочностью водородных связей между молекулами.

Этиловый спирт не может быть полностью отделен от воды перегонкой. Безводный этанол называется «абсолютным спиртом», его получают кипячением этанола с веществами, реагирующими с водой, например, с CaO (негашеной известью) или безводным CuSO₄ с последующей перегонкой.

Связь между структурой, свойствами и применением спиртов

Спирты обладают богатым набором химических свойств. Они находят очень разнообразное применение. Этанол в смеси с жидким воздухом применяется как топливо для реактивных самолётов. В хирургии спиртом стерилизуют хирургические инструменты, а также руки хирургов перед операциями. Для того, чтобы избежать принятия внутрь технического спирта, его денатурируют – добавляют к нему дурно пахнущие и красящие вещества. Метанол, отличающийся от этанола лишь одной группой –CH₂–, очень токсичен. В организме под действием ферментов он окисляется до формальдегида и далее до муравьиной кислоты – очень ядовитых веществ, действующих на зрительные клетки, вызывая слепоту и даже смерть. В промышленности он широко применяется для получения формальдегида – исходного вещества для производства фенолформальдегидных пластмасс.



*Мягкое окисление первичных спиртов до альдегидов и далее до карбоновых кислот с тем же числом атомов углерода можно провести смесью $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и H_2SO_4 (хромовой смесью). Реакция в действительности происходит в два этапа: на первом этапе образуется альдегид, который далее легко превращается в кислоту:

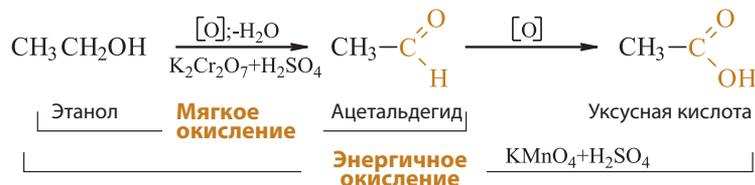
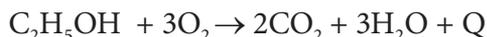


Рис. 3.2. Проверка на алкоголь в выдыхаемом воздухе.

Хромовая смесь до окисления имеет оранжевый цвет. После окисления раствор приобретает зеленый цвет (цвет ионов Cr^{3+}). Эта реакция применяется для определения алкоголя (алкотест) в воздухе, выдыхаемом водителями автомобилей (рис.3.2).

б) *полное окисление* (горение).

Спирты горят голубоватым пламенем с выделением тепла:

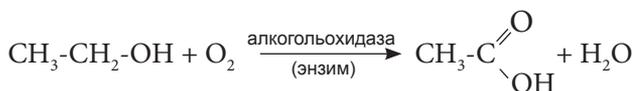


В некоторых странах низшие спирты применяют в качестве горючего для автомобилей.

Этиловый спирт под действием некоторых ферментов или бактерий может окисляться кислородом воздуха. Вино при стоянии на воздухе превращается в уксус (рис.3.3):



Рис. 3.3. Вина содержат 10-12% спирта.



ДЕМОНСТРАЦИОННЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

*Окисление первичных спиртов

а) оксидом меди (II)

1. **Нагрей** медную спираль в пламени горелки, пока она не покроется черным налетом оксида меди (CuO).
2. **Введи** нагретую спираль в пробирку, содержащую 2-3 мл этанола (рис 3.4).
3. **Наблюдай** исчезновение черной окраски оксида меди и появление красноватой окраски металлической меди (Cu).

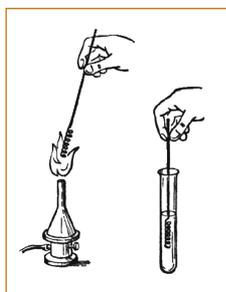


Рис. 3.4. Окисление первичных спиртов.

б) *хромовой смесью* ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и H_2SO_4)

1. **Налей** в пробирку 1 мл 10% раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, затем 0,5 мл концентрированной H_2SO_4 .
2. **Добавь** к полученной смеси оранжевого цвета несколько капель этанола.
3. **Перемешай** содержимое пробирки и убедись в переходе оранжевой окраски в зеленую (цвет ионов Cr^{3+}) и появлении запаха ацетальдегида (незрелых яблок).

Наиболее важные спирты и их применение

Метанол является хорошим растворителем для смол, жиров и некоторых красителей.

Этанол используется в химической промышленности, в фармации, для получения диэтилового эфира и сложных эфиров, для консервации анатомических препаратов, в парфюмерии.

Большие количества этанола расходуются для получения бутадиена (схема 3.1).

Схема 3.1. Применение этанола



Вредное физиологическое действие спиртов

Исторические документы свидетельствуют, что напитки, полученные брожением различных веществ, известны с незапамятных времен. Главным источником спиртных напитков был виноград.

Спирт, принятый в малых дозах, действует как стимулятор, однако чрезмерное употребление его разрушает здоровье человека. Отрицательное воздействие спиртных напитков на человеческий организм изучали многие ученые: физиологи, химики, врачи. Они выявили тесную связь между алкоголизмом и раком полости рта, гортани, пищевода, печени и легких.

Согласно статистике, алкоголизм занимает третье место по смертности после сердечно-сосудистых заболеваний и рака.

Частое и обильное употребление алкоголя сильно вредит организму человека. Тяжелые нарушения функции печени, поджелудочной железы, желудка, почек – это лишь малый список последствий алкоголизма. Официально спирт не считается наркотиком, но он может привести к психической и, в некоторых случаях, физической зависимости от него. При неумеренном употреблении алкоголя ухудшается деятельность мозга. Последствиями этого являются нарушения памяти, человек теряет интеллектуальные и часто даже умственные способности.

Знаешь ли ты, что...

0,33 л пива (4% спирта), 0,125 л вина (11% спирта) и 0,01 л водки (38% спирта) оказывают одинаково пагубное действие на человеческий организм.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

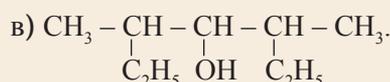
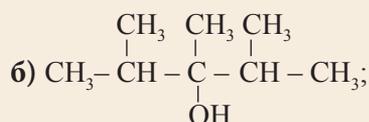
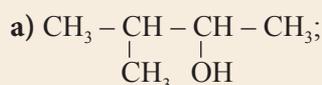
1. Дай определение понятиям:

- а) кислотность (минеральные кислоты);
- б) кислотность спиртов (R-OH);
- в) алкоголяты.

2. Объясни:

- а) как практически можно доказать, что у спиртов более слабые кислотные свойства, чем у воды?
- б) *что такое сложные эфиры и как они образуются?
- в) реакции внутри- и *межмолекулярной дегидратации на примере пропан-2-ола.

3.* Выбери формулу, соответствующую 2,3,4-триметилпентан-3-олу:



4. Напиши уравнения реакций:

- а) описывающих химические свойства пропан-1-ола (дегидратацию, этерификацию, окисление);
- б) взаимодействия этанола (если они происходят) с: NaOH, H₂, Na, Cu(OH)₂.

5. Выбери правильный ответ:

- А*. При окислении первичных спиртов образуются: а) альдегиды; б) кетоны.
- Б. Этанол: а) горит на воздухе светящимся пламенем с выделением тепла; б) не горит на воздухе.
- В. При сгорании 32 г метанола расходуется кислород объемом: а) 11,2 л; б) 22,4 л; в) 33,6 л; г) 42 л.

6. Заполни свободные места:

- а) При внутримолекулярной дегидратации этанола образуется, а при межмолекулярной дегидратации –
- б) При взаимодействии метанола с металлическим натрием выделяется и образуется
- в) Метанол и этанол применяются в следующих областях:

7. Напиши уравнения реакций следующих превращений:

карбид кальция → этин → этен → этанол → *диэтиловый эфир.

8. Реши задачи:

А. При взаимодействии 115 г раствора этанола в бензоле с металлическим натрием выделилось 6,72 л H₂ (н. у.). Определи массовую долю этанола в растворе.

(О.: 24%)

Б. Вычисли объем водорода (н.у.), выделяющегося при взаимодействии 6,9 г металлического натрия с 16 г абсолютного (безводного) метанола.

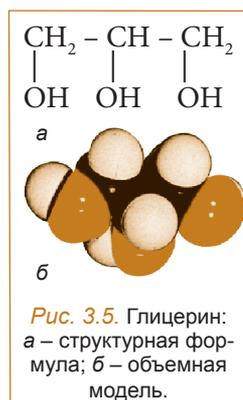
(О.: 3,36 л)

3.1.3.

Насыщенные многоатомные спирты

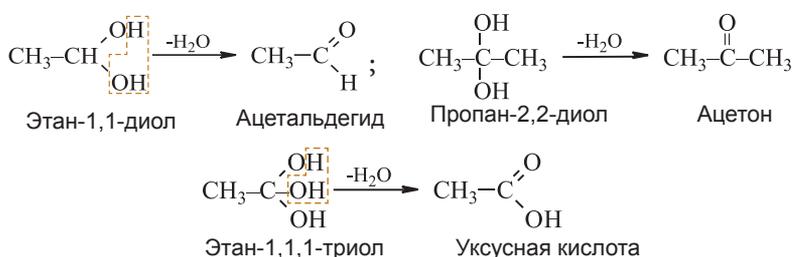
Определение. Структура. Номенклатура*

Соединения, которые получают из насыщенных углеводов замещением двух или нескольких атомов водорода на группы $-\text{OH}$, называются **многоатомными спиртами**.



Спирты, содержащие две гидроксигруппы, называются диолами или гликолями. Первый представитель многоатомных спиртов содержит два атома углерода.

♦ Соединения с двумя или тремя гидроксигруппами на одном атоме углерода нестабильны и легко превращаются в альдегиды, кетоны или карбоновые кислоты:



В зависимости от взаимного положения гидроксигрупп диолы бывают вицинальными (1,2) и изолированными (1,3; 1,4 и т.д.) (таблица 3.3). К гидроксисоединениям, содержащим более двух гидроксигрупп, относится и глицерин (рис. 3.5).

Систематические названия многоатомных спиртов образуются аналогично названиям одноатомных спиртов, но с другими окончаниями (-диол, -триол, -тетраол и т.д.). Аналогично указываются положения гидроксигрупп.

♦ Несистематические названия диолов составляются так: к несистематическому названию алкена добавляется слово *гликоль*, относительные положения гидроксигрупп обозначаются буквами α , β , γ и т.д. (таблица 3.3).

Таблица 3.3. Номенклатура и некоторые физические константы двух- и трехатомных спиртов

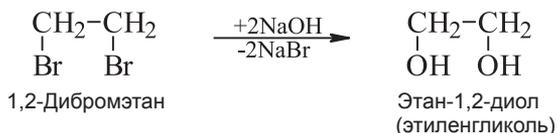
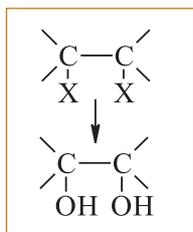
Формула	Номенклатура		Температура кипения, °С	Растворимость в воде, 25°С (г/100 г)
	Систематическое название	♦ Несистематическое название		
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	Этан-1,2-диол	♦ Этиленгликоль	197	∞
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	Пропан-1,2-диол	♦ α -Пропиленгликоль	187	∞
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \quad \text{OH} \end{array}$	Пропан-1,3-диол	♦ β -Пропиленгликоль	215	∞
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	Пропан-1,2,3-триол	Глицерин	290	∞

Этиленгликоль и глицерин

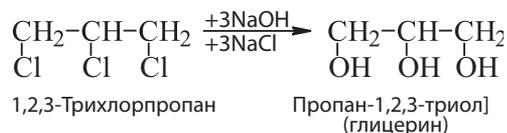
Методы синтеза

Некоторые методы синтеза одноатомных спиртов применяют для получения многоатомных спиртов.

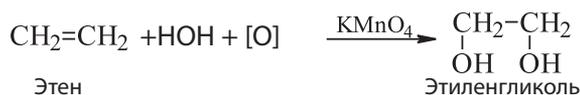
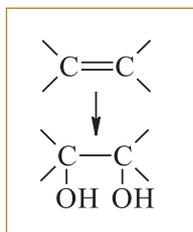
1. *Гидролиз vicинальных дигалогеноалканов водным раствором NaOH:



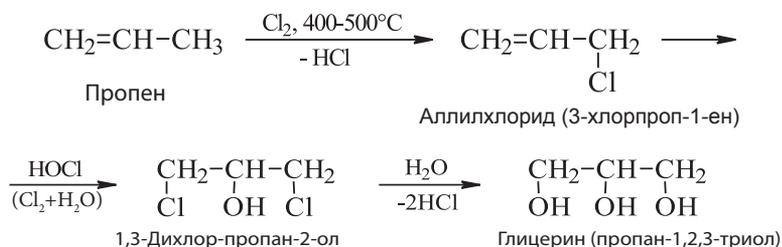
Аналогично получается и пропан-1,2,3-триол:



2. *Диолы получают также при мягком окислении алкенов:



3. В промышленности пропан-1,2,3-триол (глицерин) получают из пропена, который последовательно превращают в аллилхлорид, 1,3-дихлор-пропан-2-ол и затем в глицерин:



Существуют и другие промышленные методы получения глицерина, исключая применение токсичных галогенопроизводных.

Значительные количества глицерина получают также омылением жиров.

Физические свойства многоатомных спиртов

С увеличением числа гидроксигрупп в молекуле насыщенного спирта исчезает его характерный запах и появляется сладковатый вкус и уменьшается токсичность.

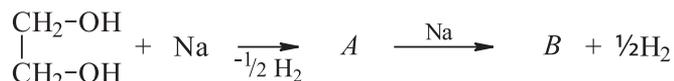
Этиленгликоль и глицерин являются бесцветными вязкими жидкостями. Гидроксигруппы в их молекулах обуславливают высокую степень ассоциации. Поэтому полиолы, по сравнению с одноатомными спиртами, кипят при более высоких температурах и лучше растворимы в воде (таблица 3.3).

Химические свойства

⊙ Каковы химические свойства насыщенных одноатомных спиртов?

Все реакции одноатомных спиртов характерны и для многоатомных спиртов. Гидроксигруппы в них могут реагировать по одной или все сразу, поэтому часто при реакциях с металлами, с минеральными и карбоновыми кислотами получают смеси одно- и полизамещенных производных.

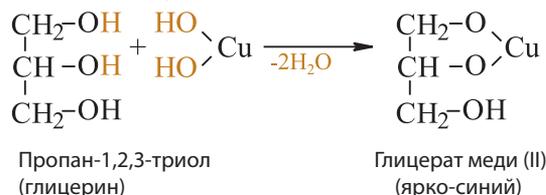
Задание 3.2. Напиши продукты (A, B), которые получают в следующих реакциях:



Аналогично протекают и реакции с глицерином.

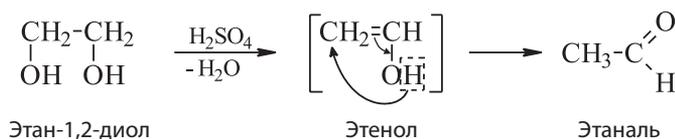
Задание 3.3. Напиши реакцию глицерина с металлическим натрием.

*Реакция с $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Взаимное влияние гидроксигрупп в молекулах диолов и триолов приводит к увеличению их кислотности, т. е. связь O–H становится более поляризованной и атом водорода – более подвижным. Поэтому полиолы, в отличие от одноатомных спиртов, реагируют с гидроксидом меди (II), образуя хорошо растворимые соединения синего цвета:



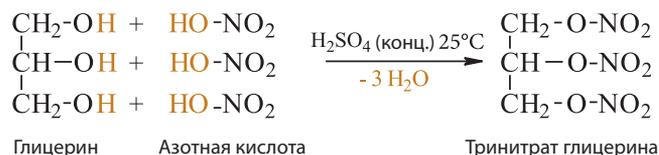
Эта реакция характерна для всех многоатомных спиртов, содержащих vicinalные гидроксигруппы, и применяется для их идентификации.

♦ Внутримолекулярное отщепление воды от этиленгликоля происходит легко, с образованием ацетальдегида (этаналь):

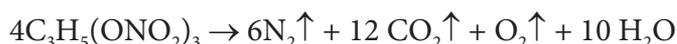
**ДЕМОНСТРАЦИОННЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ****Идентификация многоатомных спиртов**

- 1. Налей** в пробирку 4-5 мл раствора сульфата меди и прилей к нему раствор гидроксида натрия для осаждения гидроксида меди. Реакция смеси должна быть щелочной.
- 2. Размешай** образовавшийся осадок и половину смеси отлей в другую пробирку.
- 3. Добавь** в одну пробирку несколько капель глицерина и перемешай ее содержимое до растворения осадка и появления интенсивной синей окраски, в другую пробирку добавь несколько капель этанола и сохрани ее для сравнения.
- 4. Сравни** цвет содержимого обеих пробирок.
- 5. Добавь** в пробирку с глицератом меди (II) несколько капель раствора HCl (10%).
- 6. Напиши** уравнения реакций и назови их продукты.

***Глицерин** реагирует с азотной кислотой в присутствии H_2SO_4 (конц.) с образованием сложного эфира азотной кислоты и глицерина – тринитрата глицерина, часто называемого нитроглицерином:



♦ **Тринитрат глицерина** представляет собой жидкость, которая может самопроизвольно взрываться:



Впервые он был получен в 1847 г итальянским химиком А. Собrero. Позднее Альфред Нобель обнаружил, что смесь нитроглицерина с пористым диоксидом кремния (кизельгуром) менее чувствительна к удару и более безопасна. В 1867 г. Нобель запатентовал свое открытие, назвав продукт «динамитом».

Применение этиленгликоля и глицерина

Этиленгликоль применяется в органическом синтезе. Значительные количества его идут на приготовление антифриза для охлаждения двигателей зимой. Он служит сырьем в производстве лавсана, различных эмульгаторов и других продуктов. Очень токсичен.

Глицерин входит в состав жиров. Широко используется для получения тринитрата глицерина (динамита, бездымного пороха и др.) и некоторых пластмасс. Нетоксичен. Применяется в фармации и косметике, в производстве каучука, для обработки текстильных тканей и кож. Тринитрат глицерина применяется как сосудорасширяющее средство.

Схема 3.2. Применение этиленгликоля и глицерина



Задание 3.4. Используя схему 3.2, опиши области применения этиленгликоля и глицерина.

Знаешь ли ты, что...



Альфред Нобель (1833-1896) – шведский инженер и изобретатель, изобрел динамит, за что был удостоен многочисленных наград. Изобретение динамита сделало его очень богатым. Создал Нобелевский Фонд в составе Королевской Академии Наук Швеции и учредил Нобелевскую Премию, которая присуждается ежегодно, начиная с 1901 г., за выдающиеся достижения в области физики, химии, физиологии и медицины, литературы, а также за деятельность по укреплению мира, и с 1968 г. за работы в области экономических наук.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Дай определение понятиям:

- а) двух- и трехатомные спирты;
- б) \blacklozenge диолы с вицинальными и с изолированными гидроксигруппами;
- в) \blacklozenge диолы и триолы с геминальными гидроксигруппами.

2. Объясни:

- а) номенклатуру многоатомных спиртов;
 - б) *в чем проявляется взаимное влияние гидроксигрупп в многоатомных спиртах;
 - в) *в чем различие между третичным спиртом и триолом. Приведи примеры;
 - г) *к какому классу соединений относятся моно-, ди- и тринитраты глицерина;
 - д) *почему одноатомные спирты, в отличие от двух- и трехатомных, не реагируют с гидроксидом меди (II) и гидроксидом натрия.
3. *Расположи в порядке увеличения кислотности следующие гидроксисоединения: этиленгликоль, глицерин, этанол, 2-метилпропан-2-ол.
4. *Выбери для каждого реагента из левой колонки одно-два вещества из правой колонки, с которыми он реагирует:

- | | |
|--|------------------|
| 1. Бромная вода | а) этан |
| 2. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ | б) этен |
| 3. Ag_2O (аммиачный раствор) | в) этанол |
| 4. Na | г) этан-1,2-диол |
| | д) этин |

5. Составь последовательность реакций для следующих превращений:

- а) этанол \rightarrow этан-1,2-диол;
- б) бутан-2-ол \rightarrow бутан-2,3-диол.

6. Напиши уравнения реакций:

- а)*глицерина со следующими реагентами: а) Na ; б)* азотная кислота;
- в)* $\text{Cu}(\text{OH})_2$;
- б) с помощью которых можно осуществить следующие превращения:

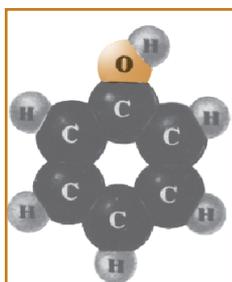


7. *Реши задачи:

- А. Какой объем водорода (н. у.) выделится при взаимодействии 40 г глицерина с 40 г металлического натрия? (О.: 14,5 л)
- Б. Определи, сколько тринитрата глицерина может образоваться из 55,2 г глицерина. (О.: 136 г)
- В. Этиленгликоль получен из 3,36 л этена в два этапа: этен \rightarrow 1,2-дихлорэтан \rightarrow этан-1,2-диол. Напиши уравнения этих реакций. Вычисли массу полученного этиленгликоля и объем использованного хлора. (О.: 9,3 г; 3,36 л)

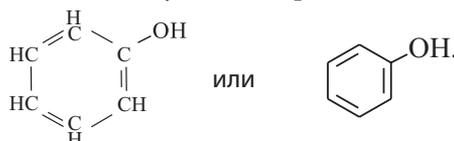
3.1.4.

Фенол

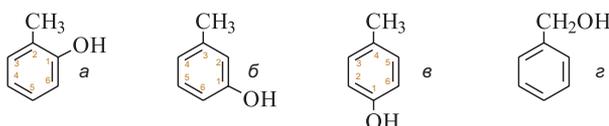
**Определение. Номенклатура**

Фенол – это гидроксисоединение, в котором гидроксигруппа –ОН непосредственно связана с атомом углерода ароматического ядра (C_6H_5OH).

Структурная формула фенола, как и бензола, может быть представлена следующим образом:



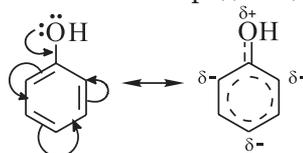
♣ Фенол (C_6H_5OH) – первый представитель гомологического ряда фенолов. Ближайший гомолог C_7H_7OH имеет четыре изомера: три фенола, с различным положением заместителей в ядре (крезолы, а, б, в) и один спирт (з), называемый бензиловым, со свойствами алифатических спиртов:



Систематические названия гомологов фенола образуются из слова «фенол» добавлением перед ним названия заместителя и его положения (цифрой). Нумерация в ядре начинается с атома углерода, соединенного с группой –ОН.

Задание 3.5. ♣ Составь систематические названия крезолов а-в.

***Строение фенола.** В молекуле фенола группа $C \rightarrow \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{O}} \leftarrow H$ содержит две полярные связи и две неподеленные пары электронов на атоме кислорода. Казалось бы, реакционная способность фенола должна быть такой же, как у спиртов. В действительности это не так. Одна из неподеленных электронных пар кислорода находится в сопряжении с π -электронной системой ароматического ядра. В результате происходит смещение электронов от атома кислорода к ядру:



Появление частичного положительного заряда (δ^+) на атоме кислорода вызывает сильную поляризацию связи О–Н, облегчая отрыв протона (диссоциацию). Поэтому фенолы более сильные кислоты, чем спирты. Они легче диссоциируют. Фенол еще называют *карболовой кислотой*:



Равновесие диссоциации фенола, по сравнению со спиртами, сильнее смещено вправо.

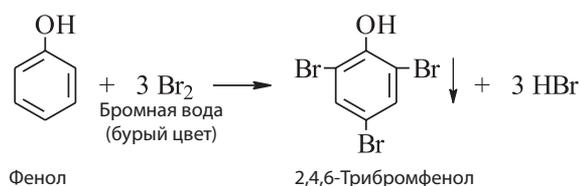
Знаешь ли ты, что...

Кислотность фенола в водном растворе в 10 тысяч раз больше, чем кислотность этанола.

***Б. Реакции ароматического ядра.**

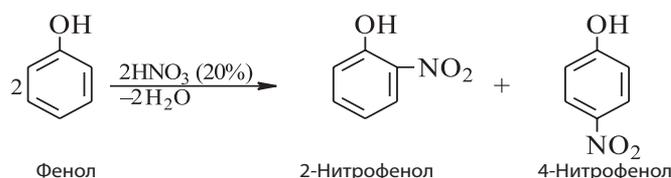
Ароматическое ядро фенола проявляет свойства, описанные в теме *Арены*. Но гидроксигруппа влияет на свойства ядра: она активирует его и направляет вступающие заместители в положения 2, 4 или 6 по отношению к ней. Реакции замещения в феноле протекают легче, чем в бензоле.

2. Галогенирование. При действии на фенол бромной воды образуется белый осадок 2,4,6-трибромфенола:

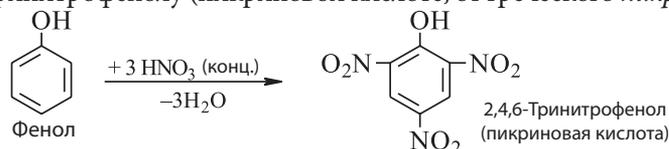


Эта реакция применяется для качественного и количественного определения фенола.

3. Нитрование фенола идет очень легко при действии разбавленной азотной кислоты при комнатной температуре. Образуется смесь 2- и 4-нитрофенолов:



Дальнейшее нитрование нитрофенолов концентрированной азотной кислотой приводит к 2,4,6-тринитрофенолу (пикриновой кислоте, от греческого *пикрос* – горький):



Нитрофенолы – желтые кристаллические вещества, применяются как красители.

4. Цветные реакции. Фенол в присутствии хлорида железа (III) дает характерную красно-фиолетовую окраску, по которой его можно идентифицировать.

Внимание! Фенол при попадании на кожу вызывает ожоги.

**ДЕМОНСТРАЦИОННЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ****Цветная реакция фенола**

1. **Внеси** в пробирку несколько кристаллов фенола, затем добавь 1-2 мл спирта для растворения фенола.
2. **Добавь** к полученному раствору 1-2 капли 1,5%-го раствора хлорида железа (III).
3. **Наблюдай** появление характерной красно-фиолетовой окраски раствора.

Знаешь ли ты, что...

Пикриновая кислота была первым синтетическим красителем для шерсти (1849), до того времени применялись только природные красители.



Рис. 3.6. Применение фенола и его производных::
1 – косметические красители; 2 – инсектициды; 3 – лекарства; 4 – стеклотекстолит.

Применение фенолов

Фенол является важным сырьем для химической промышленности (схема 3.3). Большие количества фенола идут на производство лекарств (салициловая кислота), красителей, косметических продуктов, взрывчатых веществ (пикриновая кислота). Из фенола и формальдегида получают бакелит (см. стр. 169). Разбавленный раствор фенола является антисептиком.

Пластмассы на основе фенолформальдегидных смол (фенопласты) – это твердые и прочные материалы с хорошими электроизоляционными свойствами. Из них изготавливают радиотехнические детали, оборудование для химических лабораторий. Большие количества фенола расходуются в производстве гербицидов и синтетических волокон – капрона и нейлона.

Фенол применяется для защиты изделий из дерева (мебель, иконы и др.).

Схема 3.3. Применение фенолов



Задание 3.6. Используя схему 3.3, опиши области применения фенола.

Защита окружающей среды. Фенолы являются токсичными веществами (предельно допустимая концентрация – 5 мг/м^3), поэтому их промышленное производство и применение должно удовлетворять определенным требованиям по защите окружающей среды. Слив фенольных отходов в водоемы крайне опасен для обитающей в них микрофлоры. Попав в воду, фенол окисляется растворенным в ней кислородом, вызывая гибель живущих в воде организмов. Промышленные предприятия, допускающие выбросы фенолов и тем самым нарушающие действующее законодательство по защите окружающей среды, наказываются штрафами.

Некоторые меры по предупреждению загрязнений фенолом:

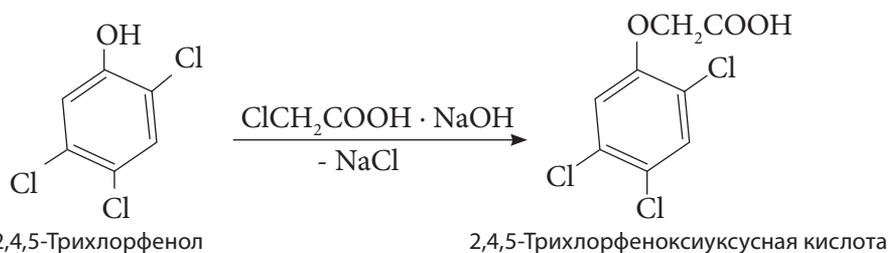
- оптимизация технологий, использующих фенол;
- модернизация применяемого оборудования;
- сбор фенолсодержащих сточных вод в специальные бассейны;
- очистка сточных вод химическими и биологическими методами.



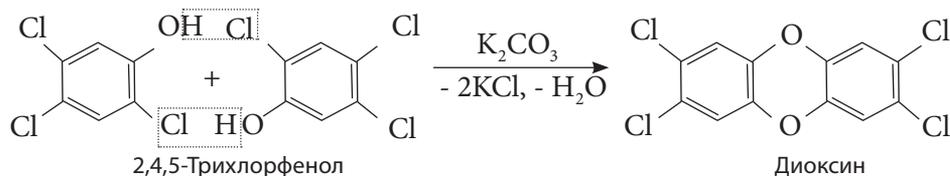
Влияние хлорпроизводных фенола на здоровье и качество жизни

Фенол очень важен для химической промышленности. Он является сырьём для синтеза многих пестицидов.

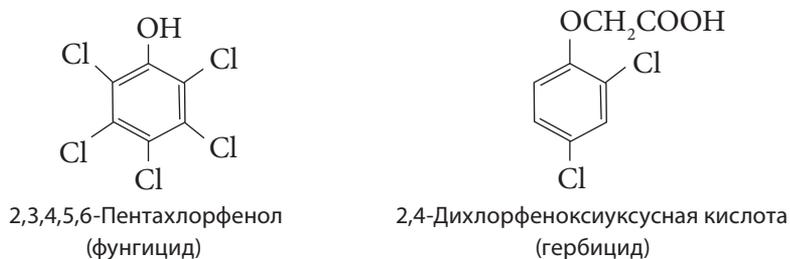
Например, из 2,4,5-трихлорфенола получают 2,4,5-трихлорфеноксипропионовую кислоту (2,4,5-Т) – широко применяемый гербицид.



Однако, было установлено, что этот эффективный гербицид в определённых условиях может превратиться в очень токсичное вещество – диоксин – одно из самых токсичных синтетических веществ:

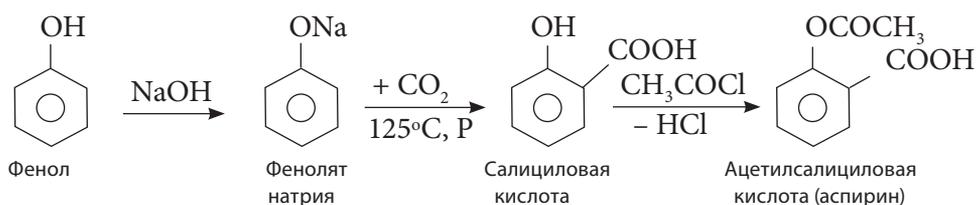


Диоксин в 100 000 раз более токсичен, чем цианистый калий. Биологической активностью обладают и многие другие производные хлорфенолов, например:



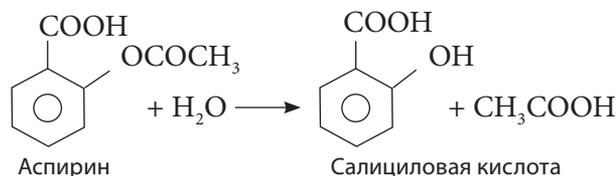
Применение чрезмерных количеств пестицидов на основе фенола ведёт к загрязнению окружающей среды и к серьёзным нарушениям жизненных процессов человека и животных. Это относится и к описанным здесь высокотоксичным хлорфенолам.

Фенол является ценным сырьём и для фармацевтической промышленности. Например, обрабатывая углекислым газом фенолят натрия, получают салициловую кислоту, а из неё при ацетилировании – аспирин:



Аспирин обладает противовоспалительным и жаропонижающим действием (временно понижает температуру тела). Он самое продаваемое лекарство в мире (ок. 20 млн. кг в год).

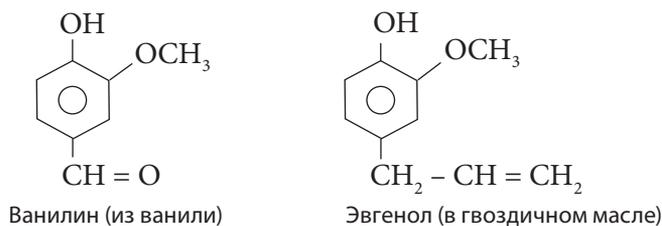
Аспирин – бесцветное кристаллическое вещество, без запаха, устойчивое в отсутствие влаги. Во влажной среде или в желудке он гидролизуется с образованием салициловой и уксусной кислот:



При употреблении аспирина в больших количествах, без назначения врача, могут проявиться его побочные эффекты – язва желудка, внутренние кровотечения и др. Поэтому его следует принимать с осторожностью, избегая больших доз и частого употребления.

Внимание! Если таблетки аспирина имеют легкий запах уксуса (уксусной кислоты), это означает, что произошёл гидролиз препарата (это бывает при превышении срока хранения) и он не пригоден к использованию.

В эфирных маслах многих растений присутствуют вещества фенольной природы, имеющие сильный приятный запах:



В зелёном чае, в винограде, в перцах присутствуют фенольные вещества, способные предупреждать развитие рака.

Творческое задание Предложи реакцию, которая может наглядно продемонстрировать наличие ароматического ядра в молекуле аспирина. Какой реагент, взаимодействуя с бесцветным аспирином, может дать жёлтую окраску?



ДЕМОНСТРАЦИОННЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

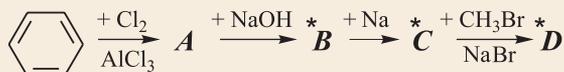
Обнаружение фенольной гидроксигруппы в продуктах гидролиза аспирина (салициловой кислоты)

1. **Раствори** таблетку аспирина в 10 мл воды и нагрей раствор 2-3 мин. на водяной бане.
2. **Слей** прозрачный раствор в другую пробирку.
3. **Добавь** к полученному раствору 2-3 капли 5%-го свежеприготовленного раствора FeCl_3 .
4. **Наблюдай** появление фиолетовой окраски, свидетельствующей о присутствии фенольной гидроксигруппы в молекуле салициловой кислоты.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Дай определение понятия: фенол.
2. Объясни кислотность фенола как результат взаимного влияния ароматического ядра и гидроксигруппы в его молекуле.
3. *Напиши уравнения реакций получения фенола из бензола.
4. Заполни свободные места в утверждениях:
 - а) В молекуле фенола есть гидроксигруппа и, которые влияют друг на друга.
 - б) *Соединение $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ является фенола ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$).
 - в) *Мононитрофенолы получают реакцией фенола кислотой.
5. Составь структурные формулы следующих соединений:
 - а) *4-нитрофенол;
 - б) 2-хлорфенол;
 - в) 4-бромфенол;
 - г) *2,4,6-тринитрофенол.
6. Напиши уравнения реакций фенола со следующими реагентами:
 - а) Na ;
 - б) NaOH ;
 - в) * $\text{Br}_2 (\text{H}_2\text{O})$;
 - г) * HNO_3 (конц.).
7. Отметь буквой **И** (истинно) или **Л** (ложно) каждое утверждение:

	И	Л
а) *Фенол обладает более выраженной кислотностью, чем спирты, и реагирует со щелочами.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
б) Фенол с раствором хлорида железа (III) даёт красно-фиолетовое окрашивание.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
в) *При обработке фенола бромной водой образуется белый осадок 2,4,6-tribромфенола.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
г) Фенол – белое кристаллическое вещество, изменяющее цвет при хранении.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
д) *При обработке фенола HNO_3 (конц.) образуется пикриновая кислота.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
8. Напиши уравнения реакций и назови продукты **A**, **B**, **C**, **D** из следующей схемы:



9. Реши задачу:

Какой объём водорода (н. у.) выделится при взаимодействии 9,4 г фенола с избытком натрия?
(О.: 1,12 л)

3.1.5.-3.1.6.

Расчётные задачи по теме
Гидроксисоединения

I. Расчётные задачи на определение молекулярной формулы гидроксисоединений по общей формуле.

Задача 1

Установите молекулярную формулу одноатомного насыщенного спирта, содержащего 21,62% кислорода.

Дано:
 $\omega(\text{O}) = 21,62\%$

Формула-?

Решение:

1. Напишем общую формулу одноатомных насыщенных спиртов:



2. Выразим молекулярную массу спирта через n:

$$M_r(\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}) = 12n + 2n + 2 + 16 = 14n + 18$$

3. Вычислим значение n из уравнения:

$$\omega(\text{E}) = \frac{m(\text{E}) \cdot A_r(\text{E})}{M_r} \cdot 100\% \quad \omega(\text{O}) = \frac{1 \cdot 16}{14n + 18} \cdot 100\%, \quad 21,62 = \frac{1600}{14n + 18}, \text{ откуда } n = 4.$$

4. Подставим значение n в общую формулу: $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$.

От в е т: молекулярная формула спирта $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ или $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$.

*Задача 2

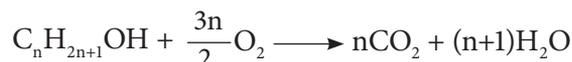
При сгорании 1,2 г одноатомного насыщенного вторичного спирта образовалось 2,64 г CO_2 . Установите молекулярную и структурную формулы спирта.

Дано:
 $m(\text{ROH}) = 1,2 \text{ г}$
 $m(\text{CO}_2) = 2,64 \text{ г}$

Формула-?

Решение:

1. Напишем общее уравнение горения одноатомных насыщенных спиртов:



2. Определим количества вещества спирта и CO_2 :

$$M_r(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}) = 12n + 2n + 1 + 17 = 14n + 18$$

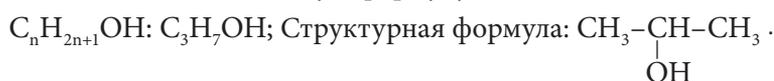
$$M_r(\text{CO}_2) = 44.$$

$$\nu = \frac{m}{M}; \quad \nu(\text{спирта}) = \frac{1,2}{14n + 18}; \quad \nu(\text{CO}_2) = \frac{2,64}{44n}.$$

3. Из уравнения реакции следует:

$$\nu(\text{спирта}) = \nu(\text{CO}_2); \quad \frac{1,2}{14n + 18} = \frac{2,64}{44n}, \text{ откуда } n = 3.$$

4. Подставим значение n = 3 в общую формулу:



От в е т: молекулярная формула спирта $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, структурная формула $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_3$.

II. Расчёт массы исходного вещества по количеству вещества продукта реакции.

Задача 3

Вычислите массу фенолята калия, полученного из 2,82 г фенола и 5,6 г 40%-го раствора KOH.

Дано:

$$m(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 2,82 \text{ г}$$

$$m(\text{р-ра KOH}) = 5,6 \text{ г}$$

$$\omega(\text{р-ра KOH}) = 40\%$$

$$m(\text{C}_6\text{H}_5\text{OK}) - ?$$

Решение:

1. Вычислим массу KOH в растворе:

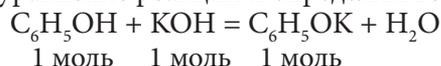
$$\omega = \frac{m(\text{в-ва})}{m(\text{р-ра})} \cdot 100\%; \quad m(\text{KOH}) = \frac{m(\text{в-ва}) \cdot \omega}{100\%} = \frac{5,6 \text{ г} \cdot 40\%}{100\%} = 2,24 \text{ г.}$$

2. Определим количество вещества $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ и KOH.

$$M(\text{KOH}) = 56 \text{ г/моль}; \quad M(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 94 \text{ г/моль};$$

$$\nu(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = \frac{m(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})}{M(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})} = \frac{2,82 \text{ г}}{94 \text{ г/моль}} = 0,03 \text{ моль}; \quad \nu(\text{KOH}) = \frac{m(\text{KOH})}{M(\text{KOH})} = \frac{2,24 \text{ г}}{56 \text{ г/моль}} = 0,04 \text{ моль}$$

3. Напишем уравнение реакции и определим вещество, взятое в избытке:



Из уравнения реакции следует: $\nu(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = \nu(\text{KOH})$; согласно расчётам $0,03 \text{ моль} < 0,04 \text{ моль}$. Значит, расчёт следует проводить по фенолу, так как KOH в избытке.

$$\nu(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = \nu(\text{C}_6\text{H}_5\text{OK}) = 0,03 \text{ моль}; \quad M(\text{C}_6\text{H}_5\text{OK}) = 132 \text{ г/моль};$$

$$m(\text{C}_6\text{H}_5\text{OK}) = \nu \cdot M = 0,03 \text{ моль} \cdot 132 \text{ г/моль} = 3,96 \text{ г.}$$

Ответ: масса фенолята калия 3,96 г.

III. *Расчёты по химическим свойствам гидроксисоединений, находящихся в смеси.

Задача 4

При обработке смеси этанола и фенола избытком бромной воды получили 33,1 г белого осадка. Такую же порцию этой смеси обработали металлическим натрием, при этом выделилось 2,24 л (н. у.) водорода. Вычислите массу исходной смеси и массы этанола и фенола в ней.

Дано:

$$m(\text{осадка}) = 33,1 \text{ г}$$

$$V(\text{H}_2) = 2,24 \text{ л}$$

$$m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) - ?$$

$$m(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) - ?$$

$$m(\text{смеси}) - ?$$

Решение:

Из этой смеси с бромом реагирует только фенол.

1. Напишем уравнение реакции:



$$M(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 94 \text{ г/моль}; \quad M(\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{OH}) = 331 \text{ г/моль.}$$

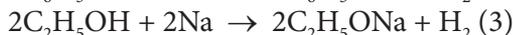
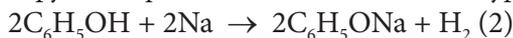
2. Вычислим количества вещества трибромфенола и фенола, а также массу фенола:

$$\nu(\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{OH}) = \frac{33,1 \text{ г}}{331 \text{ г/моль}} = 0,1 \text{ моль.}$$

Согласно уравнению реакции(1): $\nu(\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{OH}) = \nu(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 0,1 \text{ моль};$

$$m(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = \nu \cdot M = 0,1 \text{ моль} \cdot 94 \text{ г/моль} = 9,4 \text{ г.}$$

3. С натрием реагирует как фенол, так и этанол, согласно уравнениям реакций (2) и (3):



4. Определим количество вещества водорода, этанола, и массу этанола:

$$v(H_2) = \frac{V}{V_m} = \frac{2,24 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 0,1 \text{ моль}; \quad M(C_2H_5OH) = 46 \text{ г/моль}.$$

Из уравнения (2) следует, что из 2 молей C_6H_5OH получается 1 моль H_2 ,
а из 0,1 моля C_6H_5OH – 0,05 моля H_2 .

В ходе реакции (3) выделится 0,05 моля H_2 (0,1 моля – 0,05 моля = 0,05 моля).

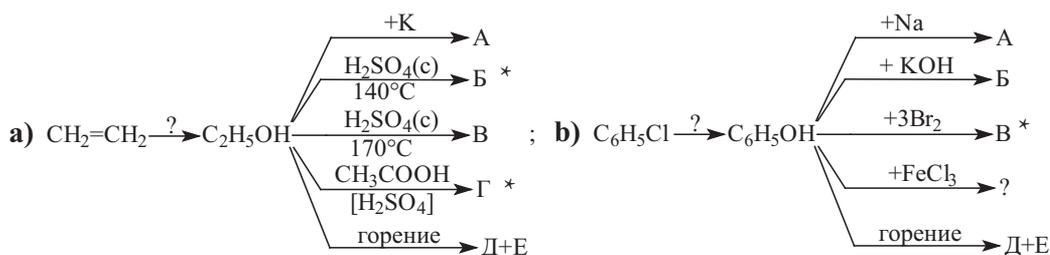
Таким образом, $v(C_2H_5OH) = 0,1$ моль; $m(C_2H_5OH) = v \cdot M = 0,1 \text{ моль} \cdot 46 \text{ г/моль} = 4,6 \text{ г}$

Ответ: масса смеси равна $m(C_6H_5OH) + m(C_2H_5OH) = 9,4 \text{ г} + 4,6 \text{ г} = 14 \text{ г}$.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

- Напишите уравнения реакций следующих превращений:
 - метан \rightarrow фенол;
 - * этан \rightarrow 2,4,6-трибромфенол.
- В каком одноатомном вторичном спирте содержится 13,34% Н? (О.: C_3H_7OH)
- Вычислите массу этанола, образующегося при гидратации 6,72 л этена (н. у.). (О.: 13,8 г)
- Вычислите массовые доли компонентов в 39 кг эквимолярной смеси метанола и этанола. (О.: 41% CH_3OH ; 59% C_2H_5OH)
- *Вычислите объем водорода (н.у.), который образуется при взаимодействии 1,24 г этиленгликоля с 1,15 г металлического натрия. (О.: 0,448 л)
- Какой объем 9,4%-го раствора фенола в бензоле ($\rho=0,9 \text{ г/см}^3$) при взаимодействии с металлическим натрием даст количество водорода, достаточное для полного каталитического гидрирования 1,12 л (н. у.) ацетилен? (О.: 222 мл)
- *Из 64 г одноатомного насыщенного спирта обработкой серной кислотой при нагревании получили 46 г простого эфира. Установите формулы спирта и эфира. (О.: CH_3-O-CH_3)
- *В медицине применяется как сосудорасширяющее средство 1% раствор тринитрата глицерина в спирте. Сколько тринитрата нужно взвесить для приготовления 1,5 кг такого раствора? (О.: 15 г)

Работа в группе Напишите уравнения реакций превращений, показанных на схеме, и назовите продукты А-Е.



3.1.7.

Амины



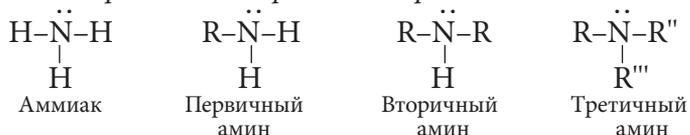
Амины – это органические соединения, в которых атом азота непосредственно соединен с одним или большим числом атомов углерода.

Определение

Амины – это производные аммиака, в котором атомы водорода замещены на углеводородные радикалы.

Классификация

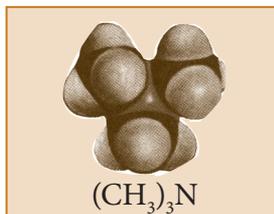
В зависимости от числа замещенных атомов водорода (числа органических радикалов, связанных с азотом) различают *первичные*, *вторичные* и *третичные* амины:



R, R', R'' могут быть одинаковыми или различными.

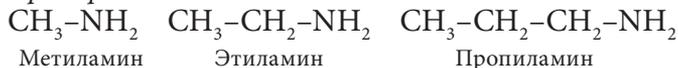
Вспомни!

- ⊙ В каком классе соединений ты уже встречался с такой классификацией?
- ⊙ Объясни выражения “первичный”, “вторичный” и “третичный” в случае спиртов и сравни их с такими же выражениями в отношении аминов. В зависимости от природы радикала, различают *алифатические*, *ароматические* и *аралифатические* амины.

**Номенклатура алифатических аминов (алкиламинов)**

Названия первичных аминов R-NH₂ производят от названий углеводородных радикалов, связанных с атомом азота, добавлением окончания *-амин* к названию радикала (R).

Примеры:

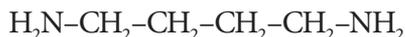


*Названия симметричных вторичных (R₂NH) и третичных (R₃N) аминов образуются добавлением окончания *-амин* и приставки *ди-* или, соответственно, *три-* к названию радикала.

Примеры:



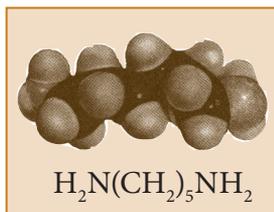
*Существуют амины, содержащие в молекуле две аминогруппы. В основу систематических названий алифатических диаминов положены названия соответствующих алканов, перед которыми цифрами указываются позиции аминогрупп с добавлением префиксов *ди-* к окончанию *-амин*; в скобках указаны несистематические названия:



Бутан-1,4-диамин (путресцин),



Пентан-1,5-диамин (кадаверин)



Эти соединения могут быть рассмотрены как углеводороды, в которых два атома водорода замещены аминогруппами. Путресцин и кадаверин образуются из аминокислот, образующихся из белков при разложении трупов.

***Изомерия алкиламинов**

Для первичных аминов характерны: а) изомерия углеродной цепи, соединённой с группой NH_2 , и б) изомерия положения функциональной группы $-\text{NH}_2$.

Задание 3.6. Напиши структурные формулы изомеров состава $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$.

Строение аминов подобно строению аммиака. В аминах, как и в аммиаке, атом азота образует три σ -связи и имеет неподеленную пару электронов, занимающую отдельную орбиталь. Так же как и аммиак, амины имеют тетраэдрическое строение с атомом азота в центре и неподеленной парой электронов на одной из вершин:

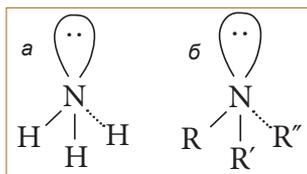


Рис. 3.7. Структура молекул: а – аммиак; б – третичный амин.

Методы получения аминов

1. Аليفатические амины образуются в природе в результате разложения (гниения) азотсодержащих веществ, в первую очередь аминокислот образующихся из белков. Такие процессы происходят и в кишечнике человека и животных. Некоторые амины были открыты в растениях.

2. Получение аминов из галогенопроизводных и аммиака.

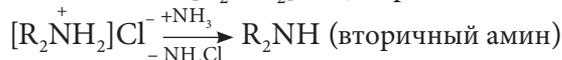
Тебе уже известно, что аммиак реагирует с галогеноводородами, образуя соли аммония. Таким же образом аммиак реагирует с галогенопроизводными углеводов ($\text{R}-\text{Cl}$) с образованием солей алкиламмония:



Если имеется избыток аммиака, то он отнимает галогеноводород от соли алкиламмония, превращаясь в галогенид аммония.



*В ходе этих реакций получается первичный амин. Таким же образом образуются вторичные амины, если полученный первичный амин будет реагировать далее с галогенопроизводным. Реакция также идёт в две стадии:

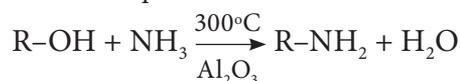


*Подобным же образом получается третичный амин:



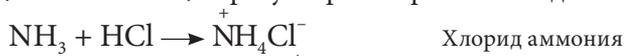
Практически, в ходе взаимодействия аммиака с галогенопроизводными образуется смесь первичного, вторичного и третичного аминов, которую зачастую очень трудно разделить.

3.* Получение аминов из спиртов. Реакция спирта с аммиаком происходит при высоких температурах в газовой фазе:



Основность аминов оценивается в сравнении с аммиаком.

Установлено, что алифатические амины являются более сильными основаниями, чем аммиак. Вторичные алифатические амины как основания сильнее, чем первичные, третичные – слабее, чем вторичные. При действии минеральных кислот амины, как и аммиак, образуют растворимые в воде соли:

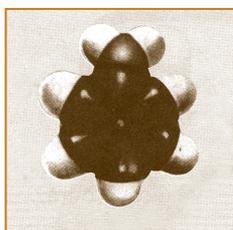


Б. Горение аминов на воздухе дает оксид углерода (IV), воду и азот:



3.1.8.

Ароматические амины

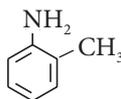


Ароматические амины – это соединения, в которых аминогруппа (NH_2) непосредственно связана с атомом углерода ароматического ядра.

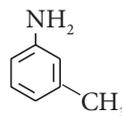
В основу несистематического названия ароматического амина берётся название первого представителя гомологического ряда – анилина.



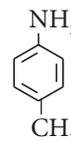
Анилин



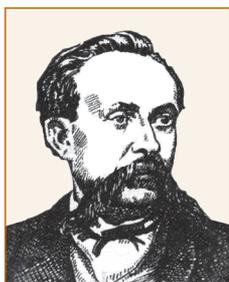
2-Метиланилин



3-Метиланилин

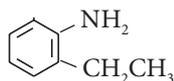


4-Метиланилин

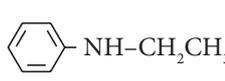


Николай Николаевич Зинин (1812-1880)
Русский химик, известный своими исследованиями в области ароматических нитросоединений. Впервые синтезировал анилин из нитробензола.

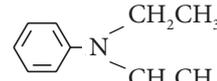
*В случае смешанных аминов, для указания положения алкильной группы, связанной с азотом, а не с ароматическим ядром, перед названием радикала пишут букву N (сравни 2-этиланилин и N-этиланилин).



2-Этиланилин



N-Этиланилин

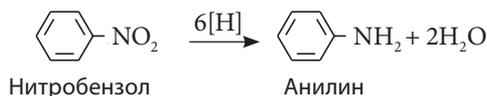


N,N-Диэтиланилин

Получение ароматических аминов

Восстановление нитросоединений – это метод, который чаще всего применяют для получения ароматических аминов.

Пример:



Водород, необходимый для восстановления, получается при взаимодействии кислот с металлами (Zn или Fe), следовательно, полную реакцию следует записать так:



Задание 3.8. Напиши уравнение реакции восстановления 4-хлорнитробензола. Назови продукты реакции.

Свидетельством меньшей основности ароматических аминов является тот факт, что водный раствор анилина не даёт щелочную реакцию на лакмус. В то же время, водные растворы алифатических аминов и аммиака изменяют цвет фенолфталеина или метилоранжа. О том, что аммиак более сильное основание, чем анилин, доказывает следующая реакция:

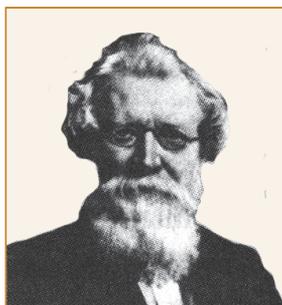


Именно поэтому аммиак освобождает анилин из его солей.

Основность алифатических аминов больше, чем аммиака, ароматических – меньше, чем аммиака.

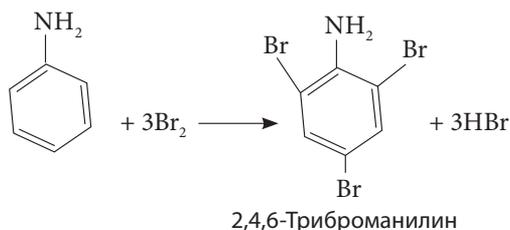
Взаимодействие анилина с бромной водой. Бензольное ядро анилина проявляет, в основном, такие же химические свойства, как и бензол. Однако, благодаря влиянию группы NH_2 на реакционную способность ароматического ядра, реакции замещения в положения 2, 4 и 6 идут быстрее, чем в бензоле (как в случае фенола).

С бромной водой анилин образует осадок 2,4,6-триброманилина:

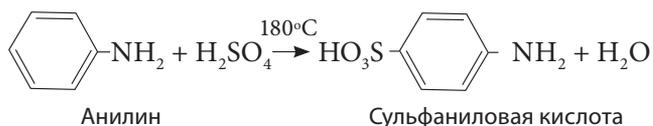


А. Гофман (Hofmann)
(1818-1892)

Немецкий химик, известный своими исследованиями в области азотсодержащих органических соединений, в частности, азокрасителей.



*При нагревании анилина с концентрированной серной кислотой (180°C) получается 4-анилинсульфокислота (сульфаниловая кислота), применяемую в синтезе азокрасителей:



Применение анилина

Анилин давно был известен химикам, однако из нитробензола, действием сульфида аммония, он впервые был синтезирован Н. Зининым в 1842 году.

Анилин применяется в промышленности для производства синтетических красителей. При действии бихромата калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) в присутствии серной кислоты раствор анилина окрашивается в чёрный цвет. Краситель, который при этом образуется, «чёрный анилин», применяют для окрашивания кожи и тканей из хлопка. Большинство синтетических органических красителей имеют в молекулах аминогруппу NH_2 . Некоторые красители – метиленовый синий, метиловый фиолетовый – применяют для лабораторного окрашивания биологических проб. Из анилина производят в больших количествах лекарства (из группы сульфамидов), такие, как белый стрептоцид, этазол, сульфадимезин и др.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Дай определения понятий:

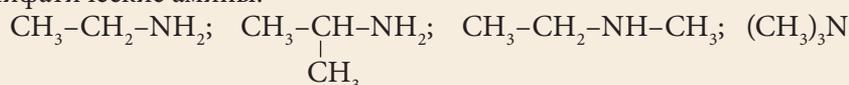
- а) алифатический амин;
- б) ароматический амин;
- в)* смешанный амин (арилалифатический).

2. Объясни:

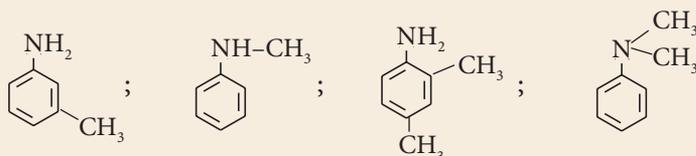
- а) классификацию аминов по числу атомов водорода в аммиаке, замещённых на углеводородные радикалы;
- б) гомологический ряд первичных алифатических аминов;
- в) номенклатуру алифатических аминов;
- г)* типы изомерии (для первичных аминов): углеродной цепи, положения аминогруппы $-NH_2$.

3. Назови:

- а) алифатические амины:



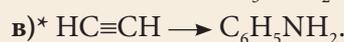
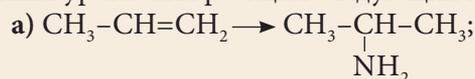
- б)* ароматические амины:



- в) укажи первичные, *вторичные и *третичные амины в пунктах а и б.

4. Напиши и назови изомеры аминов с молекулярной формулой $C_4H_{11}N$. Сколько известно первичных и сколько вторичных аминов с этой формулой?

5. Напиши уравнения реакций следующих превращений (в несколько этапов):



6. Отметь буквой И (истинно) или Л (ложно) следующие утверждения:

- а) амины являются производными аммиака;
- б)* диамины содержат две группы NH_2 ;
- в)* третичные амины содержат в молекуле три аминогруппы NH_2 ;
- г) алифатические амины имеют более выраженные основные свойства, чем ароматические;
- д)* вещество, которое образуется в реакции анилина с минеральной кислотой, является основанием.

И Л

<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

7. Реши задачу:

Сколько 2,4,6-триброманилина можно получить из 37,2 г анилина и 208 г брома?
(О.: 132 г)

3.1.9.

Расчётные задачи по уравнениям реакций характерных для аминов

Задача 1

Хлоргидрат первичного алифатического амина содержит 43,55% Cl. Определите молекулярную массу и строение этого амина.

Дано:
 $\omega(\text{Cl}) = 43,55\%$

$[\text{R}^+\text{NH}_3]\text{Cl}^-?$

Решение:

1. **Вычислим** молярную массу радикала в формуле хлорида алкиламмония, применяя соотношение:

$$\omega(\text{Cl}) = \frac{\text{Ar}(\text{Cl})}{\text{Mr}[(\text{RNH}_3^+)\text{Cl}^-]} \cdot 100\%; \quad 43,55 = \frac{35,5}{\text{R} + 14 + 3 + 35,5} \cdot 100\%$$

$43,55(\text{R} + 52,5) = 3550$, откуда $\text{R} = 29$; $\text{C}_n\text{H}_{2n+1} = 29$; $12n + 2n + 1 = 29$; $n = 2$; $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$

Молекулярная формула: $[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+]\text{Cl}^-$ $\text{M}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2) = 45$ г/моль.

Отв ет: структура амина $\text{C}_2\text{H}_5\text{-NH}_2$; молекулярная масса равна 45 г/моль.

Задача 2

Вычислите объём кислорода (н. у.), необходимого для полного сгорания 11,2 л метиламина.

Дано:
 $V(\text{CH}_3\text{NH}_2) = 11,2$ л

$V(\text{O}_2) - ?$

Решение:

1. **Напишем** уравнение реакции горения метиламина:



2. **Вычислим** количество вещества метиламина:

$$\nu = V / V_m; \quad \nu(\text{CH}_3\text{NH}_2) = 11,2 \text{ л} : 22,4 \text{ л/моль} = 0,5 \text{ моль.}$$

3. **Составим** пропорцию по уравнению реакции горения:

$$\begin{array}{l} \text{для 4 молей } \text{CH}_3\text{NH}_2 \text{ -----} 9 \text{ молей } \text{O}_2 \\ 0,5 \text{ молей } \text{CH}_3\text{NH}_2 \text{ -----} x \text{ молей } \text{O}_2 \end{array} \quad x = \frac{0,5 \cdot 9}{4} = 1,125 \text{ моля}$$

4. **Вычислим** необходимый объём кислорода, пользуясь формулой:

$$\nu = V / V_m; \quad V = \nu \cdot V_m = 1,125 \text{ моль} \cdot 22,4 \text{ л/моль} = 25,2 \text{ л.}$$

Отв ет: объём кислорода равен 25,2 л.

*Задача 3

Продукты сгорания 4,5 г первичного алифатического амина пропустили через раствор гидроксида кальция, при этом 1,12 л (н. у.) газа остались непрореагировавшими. Определите формулу сожжённого амина.

Дано:
 $m(\text{амина}) = 4,5$ г

$V(\text{газа}) = 1,12$ л

Формула - ?

Решение:

1. **Напишем** общее уравнение реакции горения аминов:



Очевидно, что газ, не прореагировавший с гидроксидом кальция, является азотом.

2. **Вычислим** количество вещества азота:

$$v(N_2) = \frac{V(N_2)}{Vm} = \frac{1,12 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 0,05 \text{ моль}$$

3. **Определим** количество вещества амина по уравнению реакции:

$$v(\text{амина}) = 2v(N_2) = 2 \cdot 0,05 \text{ моль} = 0,1 \text{ моль}$$

4. **Вычислим** молярную массу амина из соотношения:

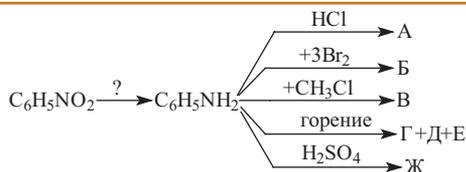
$$v(\text{амина}) = \frac{m(\text{амина})}{M(\text{амина})}; \quad M(\text{амина}) = \frac{m}{v} = \frac{4,5 \text{ г}}{0,1 \text{ моль}} = 45 \text{ г/моль}$$

5. **Применим** общую формулу амина для определения значения n:

$M_r(C_nH_{2n+1}NH_2) = 12n + 2n + 1 + 16 = 14n + 17$; $14n + 17 = 45$; $n=2$, подставим n в формулу $C_nH_{2n+1}NH_2 \rightarrow C_2H_5NH_2$

Ответ: формула амина $C_2H_5NH_2$ – этиламин.

Работа в группе Напишите уравнения реакций, указанных в данной схеме превращений, и назовите продукты А-Ж.



ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

- Какой объём водорода (н. у.) потребуется для того, чтобы получить 186 г анилина восстановлением нитробензола?
(О.: 134,4 л)
- Какой объём азота (н. у.) образуется при сгорании 10,8 г пропиламина?
(О.: 2,05 л)
- Какой объём воздуха потребуется для полного сгорания 5,6 л (н. у.) метиламина?
(О.: 60 л)
- * Через раствор метиламина пропустили газ, образовавшийся при бромировании бензола. После выпаривания раствора получилось 11,2 г сухого остатка. Определите массу взятого бензола, и массу образовавшегося бромбензола, зная, что реакции протекали количественно.
(О.: 7,8 г C_6H_6 ; 15,7 г C_6H_5Br)
- Вычислите объём кислорода, необходимый для сгорания 10 л этиламина (н. у.).
(О.: 37,5 л)
- * Через 10 г смеси бензола, анилина и фенола пропустили ток хлороводорода. При этом образовалось 1,3 г осадка. Для нейтрализации такого же количества смеси потребовалось 3,35 мл раствора NaOH с концентрацией 20% и плотностью 1,2 г/см³. Определите состав смеси.
(О.: 7,19 г C_6H_6 ; 0,93 г $C_6H_5NH_2$; 1,88 г C_6H_5OH)

Творческое задание Мама купила в магазине свежее мясо в полиэтиленовой упаковке. Дома она обнаружила, что мясо имеет слабый неприятный запах. Какие вещества могут вызвать этот запах? Что можно посоветовать маме сделать с мясом, чтобы оно перестало неприятно пахнуть?

3.1.11.*

ЗАВЕРШАЮЩАЯ ОЦЕНКА ЗНАНИЙ
(ГИДРОКСИСОЕДИНЕНИЯ, АМИНЫ)

Реальный профиль

1. Объясни:

- а) по какому признаку классифицируют производные углеводов.
б) влияние групп $-\text{OH}$ и $-\text{NH}_2$ на реакционную способность ароматического ядра.

2. Определи, к какому классу относится каждое из следующих соединений и подчеркни в его формуле функциональную группу:

- а) CH_3-OH б) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ в) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$
г) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ д) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ е) $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$
ж) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ з) $\text{C}_2\text{H}_5-\text{NH}-\text{CH}_3$

3. Напиши структурные формулы следующих соединений:

- а) бромэтан; б) пропан-2-ол; в) 3-метилпентан-3-ол; г) 2,4-динитрофенол;
д) триэтиламин; е) N-метиланилин; ж) пропан-1,3-диол.

4. Выбери правильный ответ:

А. При действии воды на бут-2-ен образуется:

- а) бутан-1-ол; б) бутан-2-ол; в) этан-1,2-диол.

Б. В каком количестве воды содержится то же количество кислорода, что и в 64 г метанола?

- а) 16 г; б) 32 г; в) 18 г.

В. Массовая доля углерода в феноле ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) составляет:

- а) 60,3%; б) 71,7%; в) 76,6%.

5. Определи соответствие соединение–свойство–метод получения.

Соединение	Свойство	Методы получения	Ответ
1. Этанол	а. С бромной водой образует нерастворимый в воде белый осадок.	А. В промышленности получают из пропена.	1, в, Б
2. Этиленгликоль	б. С азотной кислотой образует взрывчатое вещество.	Б. Получается при гидратации этена.	
3. Глицерин	в. Участвует в реакции этерификации.	В. Получают из каменноугольной смолы.	
4. Фенол	г. С соляной кислотой образует соль.	Г. Получают восстановлением нитробензола.	
5. Анилин	д. С $\text{Cu}(\text{OH})_2$ образует раствор синего цвета.	Д. Образуется при гидролизе вицинальных дигалогенидов.	

6. Реши задачи:

А. Сколько литров этена можно получить из 40 г 92%-го этанола? (О.: 17,9 л)

Б. При обработке металлическим натрием 18,6 г смеси фенола и этанола выделилось 3,36 л газа (н. у.). Вычислите массу фенола в смеси. (О.: 9,4 г)

ЗАВЕРШАЮЩАЯ ОЦЕНКА ЗНАНИЙ

Гуманитарный профиль

1. Дай определение понятий:

- а) одноатомные насыщенные спирты;
- б) многоатомные спирты;
- в) фенол;
- г) амины.

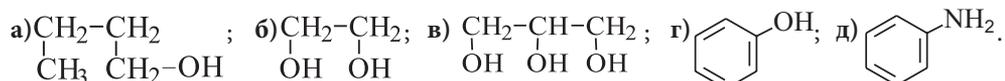
2. Объясни:

- а) классификацию спиртов по числу гидроксигрупп $-OH$;
- б) гомологический ряд одноатомных насыщенных спиртов;
- в) классификацию аминов.

3. Напиши структурные формулы следующих соединений:

- а) 2-метилпропан-1-ол; б) 2-этилбутан-1-ол; в) N-метил-этиламин.

4. Назови вещества:



5. Напиши:

А. Структурные формулы трёх гомологов и одного изомера пропан-1-ола.

Б. Уравнения реакций следующих превращений:



6. Заполни свободные места в утверждениях:

- а) Метанол является этанола;
- б) Молекула фенола содержит атомов углерода, атомов водорода и один атом кислорода;
- в) Реакция идентификации многоатомных спиртов – это реакция с ;
- г) Одноатомные спирты содержат в молекуле функциональную группу ;
- д) Амины являются производными

7. Выбери правильный ответ:

А. Этанол реагирует с:

- а) HCl ; б) Na ; в) $NaOH$; г) H_2 .

Б. К спиртам относится следующее вещество:

- а) C_2H_6 ; б) C_3H_8O ; в) C_6H_5OH .

8. Реши задачу:

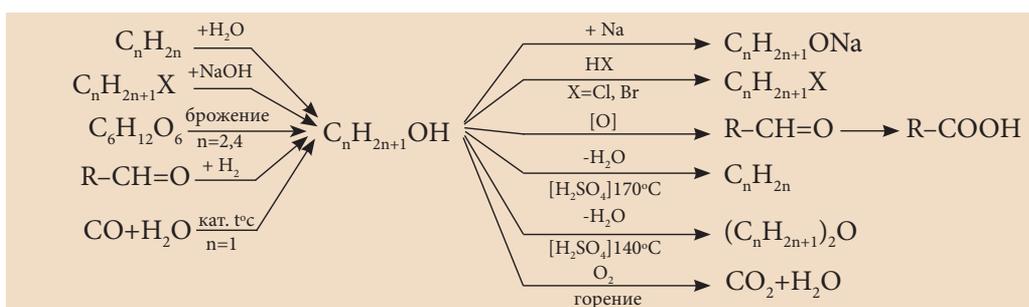
Вычисли объём водорода (н. у.), который выделится при взаимодействии 4,6 г безводного этанола с металлическим натрием.

(О.: 1,12 л)

ПОВТОРИ И ЗАКРЕПИ СВОИ ЗНАНИЯ: СПИРТЫ, ФЕНОЛЫ, АМИНЫ

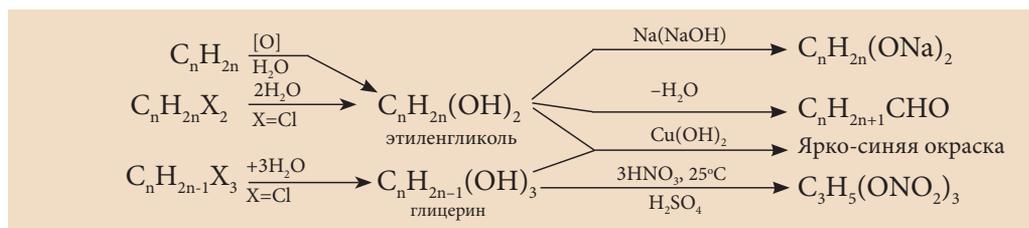
- ◆ **Спирты** – это производные насыщенных углеводов, содержащие гидроксигруппу ($-\text{OH}$). *В зависимости от типа атома углерода, с которым связана гидроксигруппа, спирты бывают *первичные*, *вторичные* и *третичные*. Одноатомные спирты образуют гомологический ряд с общей формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$.
- ◆ **Номенклатура.** Систематическое название спирта образуется из названия алкана с тем же числом атомов углерода добавлением окончаний: *-ол*, *-диол* или *-триол*. Перед окончанием указываются цифрами положения гидроксигрупп.
- ◆ **Физические свойства.** Спирты являются жидкостями с относительно высокими температурами кипения или твердыми веществами. Это обусловлено наличием водородных связей между молекулами спирта. Образованием водородных связей между молекулами спирта и воды объясняется растворимость низших спиртов в воде.
- ◆ **Методы получения** и химические свойства одноатомных спиртов представлены на схеме 3.6.

Схема 3.6. Методы получения и химические свойства одноатомных спиртов



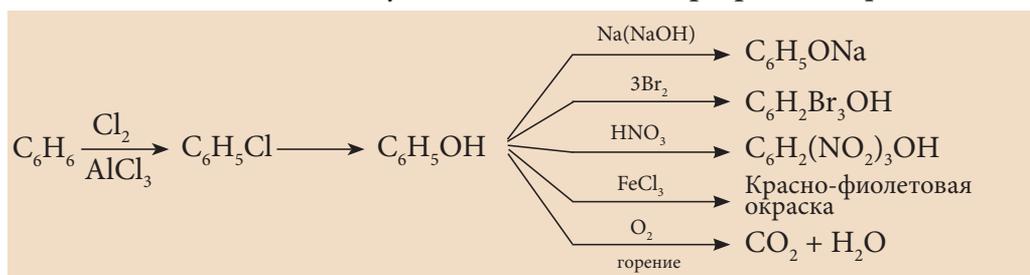
- ◆ **Двух- и трехатомные спирты** содержат в молекуле две или три гидроксигруппы, связанные с различными атомами углерода. Главные представители – этан-1,2-диол (этиленгликоль) и пропан-1,2,3-триол (глицерин). В обычных условиях они – вязкие жидкости, сладковатого вкуса, растворимые в воде.
- ◆ **Химические свойства** многоатомных спиртов определяются присутствием в их молекулах нескольких гидроксигрупп. В отличие от одноатомных спиртов они обладают более сильными кислотными свойствами (связи $\text{O}-\text{H}$ более полярны) и взаимодействуют с гидроксидом меди (II) с образованием соединений ярко-синего цвета.
- ◆ **Методы получения** и химические свойства двух- и трехатомных спиртов представлены на схеме 3.7.

Схема 3.7. Методы получения и химические свойства двух- и трехатомных спиртов



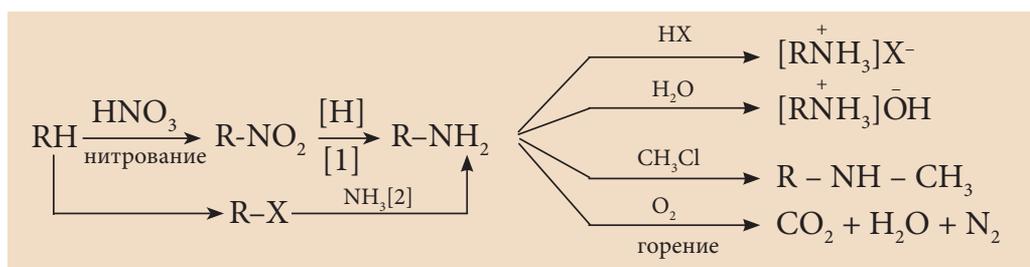
- ◆ **Фенол** – гидроксисоединение, в котором гидроксигруппа –ОН непосредственно связана с ароматическим ядром, поэтому он обладает свойствами бензола и спиртов. Под влиянием ароматического ядра связь О–Н становится более полярной, поэтому фенол, в сравнении со спиртами, является более сильной кислотой.
- ◆ **Методы получения** и химические свойства фенола представлены на схеме 3.8.

Схема 3.8. Методы получения и химические превращения фенола



- ◆ **Амины** формально образуются из аммиака замещением одного, двух или трёх атомов водорода в нём на углеводородные радикалы (алкильные или арильные). В зависимости от числа замещённых атомов водорода различают первичные, вторичные и третичные амины. Анилин – это амин, в котором аминогруппа NH_2 связана с бензольным ядром (ароматический амин).
- ◆ Амины имеют тетраэдрическое строение молекул, такое же, как аммиак. На атоме азота в аминах, как и в аммиаке, имеется неподелённая пара электронов.
- ◆ Наличие на атоме азота неподелённой электронной пары обуславливает основные свойства аминов. Важнейшие методы получения и химические свойства аминов представлены на схеме 3.9.

Схема 3.9. Методы получения и химические свойства аминов



Метод (1) применяют для получения ароматических аминов, метод (2) – для получения алифатических аминов.

- ◆ **Применение спиртов, фенолов и аминов.** Спирты, фенолы и амины применяют как исходные вещества для производства красителей, лекарств, косметических товаров, взрывчатых веществ, пластмасс и др. Они применяются также как растворители и антисептики.

3.2.*

Насыщенные карбонильные соединения

Насыщенные карбонильные соединения формально производятся от алканов, в которых два атома водорода замещены на атом кислорода. Общая формула карбонильных соединений $C_nH_{2n}O$.

Карбонильные соединения – это класс органических соединений, содержащих карбонильную группу $>C=O$.

Определение. Классификация

Карбонильные соединения, в которых атом углерода карбонильной группы связан по крайней мере с одним атомом водорода, называются **альдегидами**.

Карбонильные соединения, в которых атом углерода карбонильной группы связан с двумя органическими радикалами, называются ***кетонами**.

Карбонильная группа определяет существование двух рядов карбонильных соединений – альдегидов и *кетонов:



$R = \text{H}$, алкил или арил; R и $R' =$ алкил или арил.

Альдегиды и кетоны – это два класса соединений, проявляющих сходные химические свойства, обусловленные присутствием одной и той же функциональной группы.

3.2.1. Насыщенные монокарбонильные альдегиды

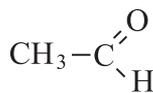
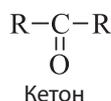
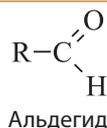
Номенклатура и изомерия

Насыщенные альдегиды содержат в молекуле функциональную группу $-\text{CH}=\text{O}$, связанную с одним алкильным радикалом, за исключением первого представителя этого ряда.

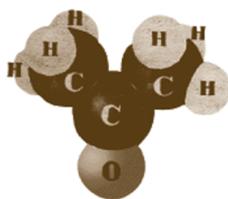
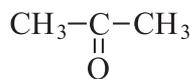
Насыщенные монокарбонильные альдегиды образуют гомологический ряд с общей формулой $C_nH_{2n+1}CHO$.

Первый представитель гомологического ряда альдегидов содержит один атом углерода ($\text{H}-\text{CH}=\text{O}$). Это единственный альдегид, в котором карбонильная группа связана с двумя атомами водорода. Остальные члены гомологического ряда альдегидов имеют общую формулу $R-\text{CHO}$. Отдельные члены ряда отличаются на одну (или несколько) группу $-\text{CH}_2-$, называемую гомологической разностью (таблица 3.6).

Систематическое название альдегида или *кетона образуется из названия алкана, соответствующего главной цепи карбонильного соединения, добавлением окончания *-аль* (для альдегида) и *-он* (для кетона).



Этаналь



Пропан-2-он

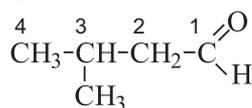
◆ **Несистематические названия альдегидов** производятся от названий кислот, которые получают при их окислении (муравьиная кислота → муравьиный альдегид, уксусная кислота → ацетальдегид).

◆ **Радикально-функциональные названия кетонов** образуются из названий радикалов, связанных с карбонильной группой, с добавлением окончания «кетон» ($\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$ – диметилкетон, $\text{C}_2\text{H}_5\text{-CO-C}_2\text{H}_5$ – диэтилкетон). В случае разных радикалов, их называют в алфавитном порядке ($\text{CH}_3\text{-CO-C}_2\text{H}_5$ – метилэтилкетон, $\text{C}_2\text{H}_5\text{-CO-C}_6\text{H}_5$ – фенилэтилкетон). В таблице 3.6 приведены часто употребляемые названия некоторых альдегидов и кетонов.

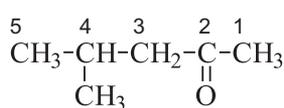
Таблица 3.6. Гомологический ряд карбонильных соединений и их названия

Номенклатура					
Альдегиды			*Кетоны		
Формула	Название		Формула	Название	
	систематическое	несистематическое		систематическое	радикально-функциональное
$\text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$	Метаналь	Формальдегид	–		
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$	Этаналь	Ацетальдегид	–		
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$	Пропаналь	Пропионовый альдегид	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	Пропан-2-он	Диметилкетон (Ацетон)
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$	Бутаналь	Масляный альдегид	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Бутан-2-он	Метилэтилкетон
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$	Пентаналь	Валериановый альдегид	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Пентан-2-он	Метилпропилкетон
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$	Гексаналь	Капроновый альдегид	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Гексан-2-он	Метилбутилкетон

◆ В альдегидах и кетонах нумерация главной цепи начинается так, чтобы атом углерода карбонильной группы получил наименьший номер. Карбонильная группа имеет приоритет перед алкильными группами:



3-Метил-бутаналь



4-Метил-пентан-2-он

Изомерия альдегидов определяется структурой углеводородного радикала, а *изомерия кетонов – также и положением карбонильной группы.

*Насыщенные альдегиды и кетоны являются функциональными изомерами с общей формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$.

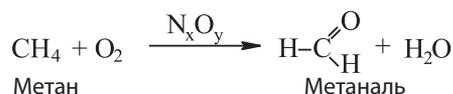
3.2.2.

Методы получения альдегидов
и *кетонов

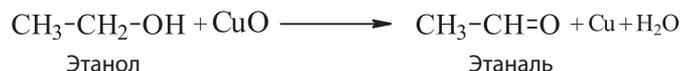
В предыдущих главах ты уже познакомился с некоторыми методами получения альдегидов и *кетонов. Известны и другие методы, из них чаще всего применяются методы окисления и гидролиза.

А. Методы окисления (действие окислителей).

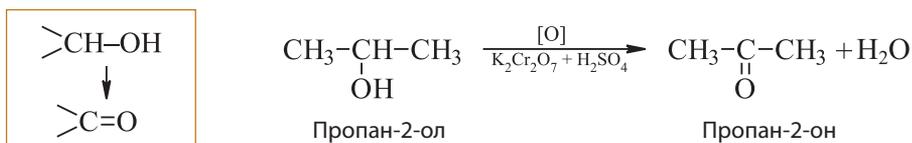
1. *Окисление метана – важный метод получения метанала (формальдегида). Реакция проходит в присутствии оксидов азота:



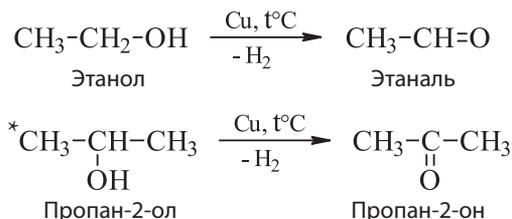
2. Окисление первичных спиртов мягкими окислителями позволяет получать альдегиды (см. *Спирты*):



*Окисление вторичных спиртов. Они окисляются более сильными окислителями ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$) с образованием кетонов:



3. *При дегидрировании спиртов в присутствии металлической меди также получают карбонильные соединения:



Этот метод получения карбонильных соединений широко применяется в промышленности.

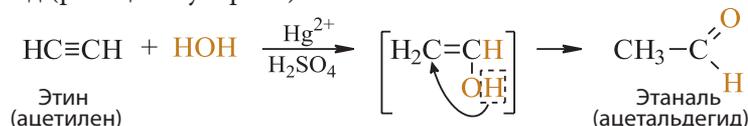
Задание 3.12.* Напиши уравнения реакций окисления и дегидрирования бутан-1-ола. Назови продукты этих реакций.

Б. Методы, основанные на взаимодействии с водой.

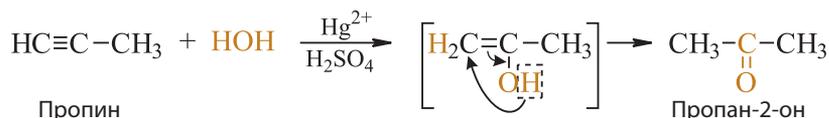
⊙ Что означают понятия: гидратация, гидролиз?

4. Гидратация алкинов широко применяется в промышленности для получения ацетальдегида и *кетонов.

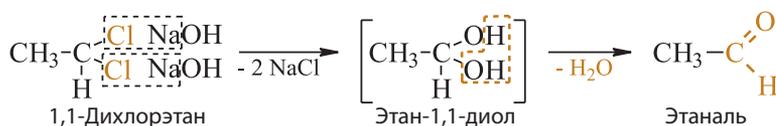
Ацетилен присоединяет воду в присутствии серной кислоты и сульфата ртути. Промежуточно образуется нестабильный продукт (енол), который превращается в ацетальдегид (реакция Кучерова):



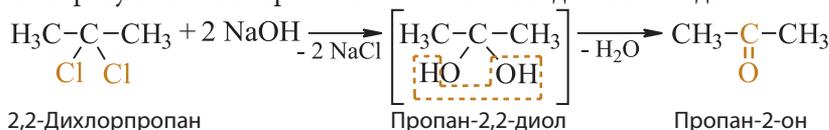
*Гомологи ацетилена, присоединяя воду по правилу Марковникова, образуют кетоны:



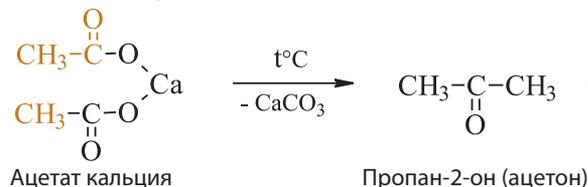
5. \blacklozenge Гидролиз геминальных дигалогенопроизводных. Альдегиды получают из первичных дигалогенидов. Промежуточно образующийся диол легко отщепляет воду и превращается в альдегид:



Кетоны образуются из вторичных геминальных дигалогенидов:



6. \blacklozenge Сухая перегонка (термическое разложение) ацетата кальция является одним из старых методов получения ацетона:



ДЕМОНСТРАЦИОННЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

Получение ацетона разложением ацетата кальция

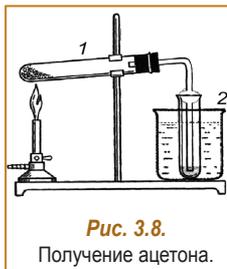


Рис. 3.8.
Получение ацетона.

1. Помести в сухую пробирку (1) 0,5 г безводного ацетата кальция. Закрой пробирку пробкой с газоотводной трубкой, конец трубки вставь в пробирку (2) с 0,5 мл воды (рис. 3.8).
2. Нагревай осторожно содержимое пробирки (1) в пламени горелки. В пробирке с водой конденсируется ацетон.
3. Убедись в том, что содержимое пробирки (2) имеет характерный запах.
4. Добавь 1 мл соляной кислоты к остатку в пробирке (1) после охлаждения. Что выделяется?
5. Напиши уравнения произошедших реакций.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

- Дай определение понятиям:
 - карбонильные соединения;
 - альдегидная функциональная группа и *кетонная функциональная группа.
- Объясни:
 - почему альдегиды и кетоны вступают в одни и те же реакции;
 - как образуются названия карбонильных соединений (пользуясь таблицей 3.6);
 - типы изомерии, характерные для альдегидов и *кетонов;
 - на конкретных примерах карбонильных соединений понятие «функциональный изомер».
- Напиши и назови возможные изомеры карбонильных соединений с молекулярной формулой C_4H_8O , после этого:
 - уточни класс органических соединений, к которому относится каждый изомер;
 - напиши реакцию присоединения водорода к бутан-2-ону и назови продукт реакции.
- Выбери молекулярные формулы, соответствующие насыщенным карбонильным соединениям:
 - $C_4H_{10}O$;
 - $C_7H_{14}O$;
 - C_3H_6O ;
 - $C_6H_{12}O$.
- Отметь буквой **И** (истинно) или **Л** (ложно) каждое утверждение:

	И	Л
а) Связь $C=O$ в карбонильных соединениях является полярной.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
б) Изомерия кетонов определяется положением карбонильной группы.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
в) При полном окислении метана получается формальдегид.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
г) Этаналь получается при гидролизе 1,2-дихлорэтана.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
д) При гидратации этина получается ацетальдегид.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
- Напиши уравнения реакций следующих превращений:
 - $C \rightarrow CH_4 \rightarrow CH_3Cl \rightarrow CH_3OH \rightarrow HCHO$
 - $C \rightarrow CaC_2 \rightarrow H-C \equiv C-H \rightarrow CH_3-CHO$
 - *в) $CH_3-CH=CH_2 \rightarrow CH_3-\underset{\text{Cl}}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \rightarrow CH_3-\underset{\text{OH}}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \rightarrow CH_3-\overset{\text{O}}{\underset{||}{C}}-CH_3$
- Реши задачи:

А. Сколько граммов этанала получится при гидратации 4,48 л этина (н. у.)?
(О.: 8,8 г)

Б. Муравьиный альдегид, образовавшийся при окислении 3 г метилового спирта растворили в 150 г воды. Определи концентрацию полученного раствора.
(О.: 1,84%)

3.2.3.

Физические и химические свойства насыщенных карбонильных соединений. Их применение**Физические свойства**

Из всех альдегидов только формальдегид при обычной температуре является газом, остальные представляют собой жидкости или твердые вещества с характерным запахом. Низшие представители хорошо растворяются в воде. По мере увеличения молекулярной массы альдегидов их растворимость в воде уменьшается. Высшие альдегиды растворяются только в органических растворителях. Температуры кипения альдегидов ниже, чем спиртов и кислот с тем же числом атомов углерода (почему?).

*Кетоны – жидкие или твердые вещества. Их температуры кипения выше, чем у альдегидов с тем же числом атомов углерода, и ниже, чем у соответствующих спиртов (таблица 3.7).

Таблица 3.7. Физические свойства некоторых альдегидов и кетонов

Название	Структурная формула	Геометрия молекулы	Температура кипения, °С	Плотность d, г/см ³	Растворимость в воде, г/100 г
Метаналь		=O	- 19,2	0,815	∞
Этаналь			+ 20,8	0,781	∞
Пропаналь			+ 49,1	0,807	20
Бутаналь			+ 75,0	0,817	15
*Пропан-2-он			+ 56,0	0,781	∞

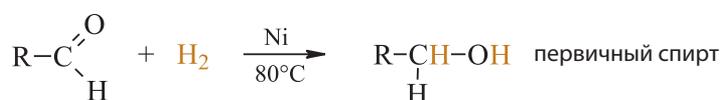
Химические свойства

Карбонильные соединения обладают высокой реакционной способностью. Альдегиды и кетоны, имея одну и ту же функциональную группу, вступают в одни и те же реакции. В то же время, для них характерны и специфические реакции, что позволяет их идентифицировать и разделять.

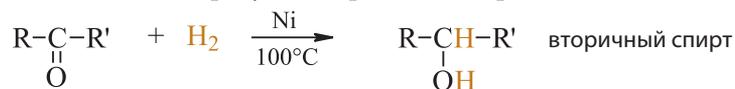
А. Реакции присоединения.

В реакциях присоединения альдегиды более активны, чем кетоны.

Присоединение водорода (гидрирование или восстановление) к двойной связи карбонильной группы альдегидов в присутствии металлических катализаторов (Ni, Pt и др.) превращает их в первичные спирты:



*Кетоны при восстановлении образуют вторичные спирты:

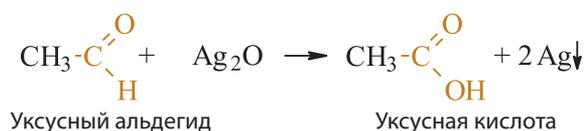


Б. Реакции окисления.

Реакции окисления альдегидов и кетонов протекают по-разному и могут быть использованы для их идентификации.

Окисление альдегидов. Альдегиды, в отличие от кетонов, легко окисляются даже слабыми окислителями, такими, как аммиачный раствор оксида серебра (реактив Толленса).

Если к реактиву Толленса добавить альдегид и смесь подогреть, то на стенках сосуда осаждается блестящий слой металлического серебра. Альдегид при этом окисляется до кислоты (реакция «серебряного зеркала»):



Альдегиды легко окисляются также гидроксидом меди (II) (осадок светло-синего цвета). В ходе реакции $\text{Cu}(\text{OH})_2$ восстанавливается до CuOH (осадок желтого цвета), который при нагревании переходит в оксид меди (I) (осадок кирпично-красного цвета):



Эти реакции применяются для идентификации альдегидной группы ($-\text{CH}=\text{O}$).

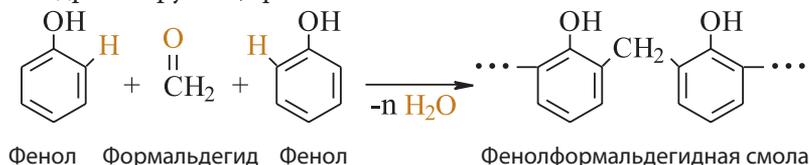


ДЕМОНСТРАЦИОННЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

Идентификация альдегидов

- А) 1. **Налей** в чистую пробирку 5 мл 2%-го раствора нитрата серебра и туда же по каплям прилей 5%-й раствор гидроксида натрия.
2. **Добавь** по каплям 2%-й водный раствор аммиака до растворения осадка Ag_2O .
3. **Прилей** 2 мл 40%-го раствора формальдегида и смесь подогрей на водяной бане до $50-60^\circ\text{C}$. Что наблюдается?
- Б) 1. **Налей** в пробирку 1 мл 2%-го раствора CuSO_4 и туда же по каплям прилей 2 мл 10%-го раствора гидроксида натрия.
2. **Добавь** к осадку $\text{Cu}(\text{OH})_2$ несколько капель уксусного альдегида или 40%-го раствора формальдегида и осторожно нагрей содержимое пробирки почти до кипения.
3. **Наблюдай**, как на стенках пробирки образуется блестящий слой металлической меди.
4. **Напиши** уравнения всех реакций в опытах А и Б и укажи окислитель и восстановитель.

♦ **В. Поликонденсация** фенола с формальдегидом происходит при участии самых подвижных атомов водорода ароматического ядра (в положениях 2- и 4- относительно гидроксигруппы) фенола:



Образующийся полимер имеет молекулярную массу около 1500-2000. Дальнейшей его переработкой получают полимер с трехмерной структурой, который называется **бакелитом** или **фенопластом**.



Рис. 3.9. Законсервированные анатомические препараты.



Рис. 3.10. Елочные игрушки.



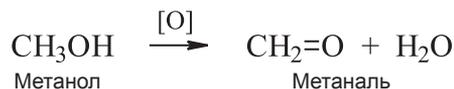
Рис. 3.11. Пластмассы (линолеум).



Рис. 3.12. Растворители.

Применение важнейших карбонильных соединений

Метаналь, или **формальдегид** ($\text{CH}_2=\text{O}$), может быть получен частичным окислением метана или окислением метилового спирта:



Формальдегид – газ, хорошо растворимый в воде. Его 40%-й водный раствор обычно называют **формалином** (старое название **формол**).

Формальдегид ядовит. Белки при его действии свертываются, превращаясь в роговидную массу, на этом основано применение формалина для консервации анатомических препаратов (рис. 3.9).

Формальдегид широко применяется в органическом синтезе, для получения некоторых красителей и фармацевтических препаратов, для изготовления зеркал, елочных игрушек и т. п. (рис. 3.10). Важнейшей областью применения формальдегида остается производство пластических масс (фенолформальдегидных смол) (рис. 3.11).

Этаналь или **ацетальдегид** (CH_3-CHO), получают окислением этанола в мягких условиях.

Ацетальдегид – жидкость с характерным запахом незрелых яблок, легко растворимая в воде.

В промышленности ацетальдегид получают каталитическим присоединением воды к ацетилену (по реакции Кучерова, см. стр. 85).

Окислением из него получают уксусную кислоту. Гидрированием ацетальдегида получают этанол.

* **Ацетон**, или **пропан-2-он** $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$, – простейший алифатический кетон, является летучей жидкостью, смешивающейся с водой. Его применяют как растворитель для лаков, как сырье для получения хлороформа и других веществ (рис. 3.12).

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

- Дай определение понятиям:
 - гидрирование;
 - гидратация.
- Объясни:
 - почему альдегиды, в сравнении со спиртами с тем же числом атомов углерода кипят при более низких температурах;
 - *почему карбонильные соединения обладают высокой химической активностью;
 - *что общего у двойных связей C=C и C=O и чем они отличаются;
 - окисление и восстановление альдегидов и *кетонов;
 - как можно распознать вещества, находящиеся в трех пробирках:
 - этаналь;
 - этанол;
 - этан-1,2-диол.
- Выбери правильный ответ:

А. *Альдегиды образуются при окислении спиртов: а) первичных; б) вторичных.

Б) Метаналь – это газ, который в воде: а) растворяется; б) не растворяется.

В. Присоединение водорода к карбонильным соединениям дает: а) спирты; б) диолы.
- Назови следующие карбонильные соединения:

а) $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$; б) * $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$; в) * $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_2-\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$.
- Напиши структурные формулы соединений:
 - пропаналь;
 - 2-метилпропаналь;
 - *в) бутан-2-он.
- Отметь буквой **И** (истинно) или **Л** (ложно) каждое утверждение:

	И	Л
а) *Пропаналь является функциональным изомером пропан-2-она.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
б) *Бутаналь и бутан-2-он окисляются при действии аммиачного раствора оксида серебра.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
в) *Продукты поликонденсации фенола с формальдегидом называются фторопластами.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
г) Окисление альдегидов реактивом Толленса свидетельствует об их восстановительном характере.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
д) Из этанала получают уксусную кислоту (окислением) и этиловый спирт (восстановлением).	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
е) *Ацетон в промышленности получают окислением пропан-1-ола.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
- Напиши уравнения реакций следующих превращений:
 - метан → метанол → метаналь;
 - метан → этин → этаналь → этанол.

3.2.4.

Генетическая связь между алканами, алкинами, спиртами и карбонильными соединениями

Генетическая связь между алканами, алкинами, спиртами и карбонильными соединениями представлена на схеме 3.10.

Схема 3.10. Генетическая связь между алканами, алкинами, спиртами и карбонильными соединениями



Задание 3.13. Перепиши в тетрадь схему 3.10 и заполни клетки в ней общими формулами тех веществ, которые там указаны. Там же напиши формулы конкретных веществ. Над стрелками между клетками укажи реагент или условия каждого превращения.

Решение упражнений и задач на основе схемы 3.10.

1. Напиши уравнения следующих превращений:

а) метан →этин →этаналь →этанол →этаналь;

б) хлорметан →метанол →метаналь →метанол;

в) этан →хлорэтан →этен →этанол →этаналь;

*г) пропен →пропан-2-ол →пропан-2-он →CO₂+H₂O;

д) CH₄ → CH₂=O → CH₃OH → CH₃Cl → C₂H₆ → C₂H₄ → C₂H₅OH → CH₃CHO;

е) CH₄ → C₂H₂ → CH₃CHO → CH₃CH₂OH → CH₃CHO.

2. Вещество состава C₅H₁₀O присоединяет водород в присутствии катализатора, а при нагревании со свежеприготовленным гидроксидом меди (II) образует красно-коричневый осадок. **Напиши** одну из структурных формул этого вещества и назови его. Напиши уравнения указанных реакций.

3. **Напиши** уравнения реакций получения пропан-2-она из пропанала, используя неорганические реагенты.

4. **Предложи** способ идентификации следующих веществ:

а) этин; б) этен; в) этаналь; г) этанол.

Напиши уравнения соответствующих реакций.

5. Какова масса продукта, полученного окислением 6 г пропан-2-ола избытком оксида меди (II)?

(О.: 5,8 г)

3.2.5.

Расчетные задачи по уравнениям реакций карбонильных соединений

I. Определение формулы карбонильного соединения по его химическим свойствам.

Задача 1

При окислении 1,8 г кислородсодержащего органического вещества действием аммиачного раствора оксида серебра было получено 5,4 г серебра. Какое вещество было подвергнуто окислению?

Дано:
 $m(\text{в-ва.}) = 1,8 \text{ г}$
 $m(\text{Ag}) = 5,4 \text{ г}$

Формула вещества-?

Решение

1. Напишем общее уравнение реакции:



2. Определим количество вещества серебра и количество вещества альдегида:

$$v(\text{Ag}) = \frac{m(\text{Ag})}{M(\text{Ag})} = \frac{5,4 \text{ г}}{108 \text{ г/моль}} = 0,05 \text{ моль};$$

$$\text{из (1): } v(\text{альдегида}) = \frac{1}{2} v(\text{Ag}) = \frac{0,05 \text{ моль}}{2} = 0,025 \text{ моль}.$$

3. Вычислим молярную массу альдегида на основании отношения:

$$v(\text{альдегида}) = \frac{m}{M}; \quad M = \frac{m}{v} = \frac{1,8 \text{ г}}{0,025 \text{ моль}} = 72 \text{ г/моль}.$$

4. Применяя общую формулу насыщенных альдегидов, **определим** значение n :

$$M_r(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CHO}) = 14n + 30; \quad 14n + 30 = 72; \quad n = 3.$$

От в е т: формула вещества $\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$ или $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO} = \text{O}$ – бутаналь.

II. Вычисление массы продукта реакции по массе реагента.

Задача 2

Какая масса этанала получится при окислении 6,9 г этанола?

Дано:
 $m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 6,9 \text{ г}$
 $m(\text{CH}_3\text{CHO}) = ?$

Решение:

1. Напишем общее уравнение реакции:



2. Определим количество вещества этанола и количество вещества этанала:

$$v(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{m}{M} = \frac{6,9 \text{ г}}{46 \text{ г/моль}} = 0,15 \text{ моль}.$$

Из уравнения реакции следует: $v(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = v(\text{CH}_3\text{CHO})$;

$$v(\text{CH}_3\text{CHO}) = 0,15 \text{ моль}.$$

3. Определим массу этанала:

$$m(\text{CH}_3\text{CHO}) = v \cdot M = 0,15 \text{ моль} \cdot 44 \text{ г/моль} = 6,6 \text{ г}.$$

От в е т: масса этанала, полученного при окислении, равна 6,6 г.

III. Вычисления на основании химических реакций карбонильных соединений, которые используют для их идентификации.

Задача 3

При обработке 14,5 г смеси пропаналя и пропан-2-она аммиачным раствором оксида серебра (Ag_2O) выделилось 32,4 г серебра. Вычисли массовые доли изомеров в смеси.

Дано:

$$m(\text{смеси.}) = 14,5 \text{ г}$$

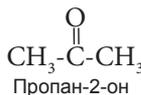
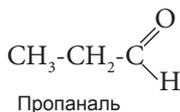
$$m(\text{Ag}) = 32,4 \text{ г}$$

$$\omega(\text{пропаналя}) - ?$$

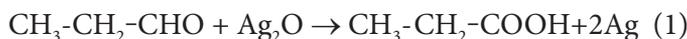
$$\omega(\text{пропан-2-она}) - ?$$

Решение:

1. Напишем формулы веществ, находящихся в смеси:



2. С Ag_2O реагирует только пропаналь. Напишем уравнение реакции:



3. Вычислим количество вещества серебра, количество вещества пропаналя, массу пропаналя и массу пропан-2-она:

$$v(\text{Ag}) = \frac{m(\text{Ag})}{M(\text{Ag})} = \frac{32,4 \text{ г}}{108 \text{ г/моль}} = 0,03 \text{ моль}; \quad v(\text{пропаналя}) = \frac{1}{2} v(\text{Ag}) = \frac{0,03 \text{ моль}}{2} = 0,015 \text{ моль};$$

$$m = v \cdot M; \quad m(\text{пропаналя}) = 0,015 \text{ моль} \cdot 58 \text{ г/моль} = 0,87 \text{ г};$$

$$m(\text{пропан-2-она}) = m(\text{смеси}) - m(\text{пропаналя}) = 14,5 \text{ г} - 0,87 \text{ г} = 13,63 \text{ г}.$$

4. Вычислим массовые доли компонентов в смеси.

$$\omega(\text{пропаналя}) = \frac{m(\text{пропаналя})}{m(\text{смеси})} \cdot 100\% = \frac{0,87 \text{ г}}{14,5 \text{ г}} \cdot 100\% = 6\%;$$

$$\omega(\text{пропан-2-она}) = \frac{m(\text{пропан-2-она})}{m(\text{смеси})} \cdot 100\% = \frac{13,63 \text{ г}}{14,5 \text{ г}} \cdot 100\% = 94\%.$$

Отв ет: массовые доли пропаналя и пропан-2-она в смеси равны 6% и 94%.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Сколько пропилового спирта нужно окислить для получения 87 г пропаналя?
(О.: 90 г)
2. При окислении 12 г карбонильного соединения реактивом Толленса получили 58,9 г Ag. Установите молекулярную формулу карбонильного соединения.
(О.: $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$)
3. Эквимолярная смесь метанала и этанала полностью реагирует с 69,6 г оксида серебра (в аммиачном растворе). Вычислите массу этой смеси.
(О.: 11,1 г)
4. При взаимодействии 7,4 г органического кислородсодержащего вещества с металлическим натрием выделяется 1,12 л водорода (н. у.). Это же вещество при окислении оксидом меди (II) образует продукт, дающий реакцию «серебряного зеркала». Определите его молекулярную массу и напишите его возможные структурные формулы.
(О.: $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, 74 г/моль)
5. Вычислите объём метанала (н. у.), который получится при окислении 16,16 см³ метанола ($d = 0,792 \text{ г/см}^3$).
(О.: 8,96 л)

3.3.*

Карбоновые кислоты



Определение. Классификация

Производные углеводов, содержащие одну или большее число карбоксильных групп ($-\text{COOH}$), называются **карбоновыми кислотами**.

Карбоновые кислоты имеют общую формулу:



По природе углеводородного радикала (R-) кислоты разделяют на *насыщенные*, *ненасыщенные* и *ароматические* (рис.3.13). В зависимости от числа карбоксильных групп (COOH) различают моно- и поликарбоновые кислоты.

3.3.1. Монокарбоновые насыщенные кислоты

Монокарбоновыми насыщенными кислотами называются вещества, содержащие одну функциональную группу $-\text{COOH}$, связанную с насыщенным углеводородным радикалом, за исключением первого представителя ряда.

Монокарбоновые насыщенные кислоты образуют гомологический ряд с общей формулой: $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ или $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$.

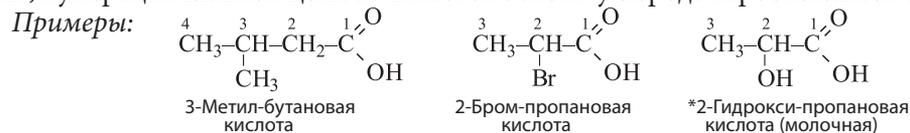
Гомологический ряд монокарбоновых насыщенных кислот начинается с кислоты, содержащей один атом углерода, все остальные отличаются на группу $-\text{CH}_2-$ или на группу кратную ей. В таблице 3.8 представлены часто встречающиеся монокарбоновые насыщенные кислоты.

Номенклатура и изомерия

Систематическое название монокарбоновой кислоты образуется добавлением окончания *-овая* и слова *кислота* к названию нормального (неразветвленного) углеводорода с такой же главной цепью, как у кислоты (рис. 3.14).

В практике употребляются и *несистематические* (тривиальные) названия, которые часто отражают название источника, из которого была выделена кислота (таблица 3.8). Монокарбоновые насыщенные кислоты с нормальной цепью, начиная от C_4 и выше, и имеющие четное число атомов углерода, называются *жирными кислотами*, поскольку они входят в состав жиров.

В кислотах с разветвленными цепями, а также в кислотах, содержащих заместители, нумерация главной цепи начинается с атома углерода карбоксильной группы:



Знаешь ли ты, что...

Пищевые продукты содержат различные органические кислоты. Например, виноград содержит винную кислоту, лимоны – лимонную, кислое молоко – молочную кислоту, щавель – щавелевую кислоту, незрелые яблоки – яблочную кислоту.

Изомерия монокарбоновых насыщенных кислот определяется строением углеродного скелета. Карбоновые кислоты являются функциональными изомерами сложных эфиров.

Таблица 3.8. Некоторые монокарбоновые насыщенные кислоты

Формула	Номенклатура		Температура, °С		Растворимость в воде, г/100 г
	Систематическое название	Несистематическое название	плавления	кипения	
H-COOH	Метановая кислота	Муравьиная кислота	8,6	101	∞
CH ₃ -COOH	Этановая кислота	Уксусная кислота	16,6	118	∞
CH ₃ -CH ₂ -COOH	Пропановая кислота	Пропионовая кислота	- 22,0	141	∞
CH ₃ -(CH ₂) ₂ -COOH	Бутановая кислота	Масляная кислота	- 4,0	164	∞
CH ₃ -(CH ₂) ₃ -COOH	Пентановая кислота	Валериановая кислота	- 35,0	186	Нерастворима
CH ₃ -(CH ₂) ₄ -COOH	Гексановая кислота	Капроновая кислота	- 2,0	205	Нерастворима
CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -COOH	Гексадекановая кислота	Пальмитиновая кислота	64,0	390 (разл.)	Нерастворима
CH ₃ -(CH ₂) ₁₆ -COOH	Октадекановая кислота	Стеариновая кислота	69,4	360	Нерастворима

Задание 3.14. Напиши и назови структурные формулы изомеров кислот состава C₅H₁₀O₂.

Методы получения насыщенных монокарбоновых кислот

В природе существует большое количество насыщенных монокарбоновых кислот. Они являются конечными продуктами многих реакций окисления. Это означает, что они обладают высокой устойчивостью.

Изучая другие классы органических соединений, ты встречался со многими реакциями окисления, продуктами которых были кислоты.

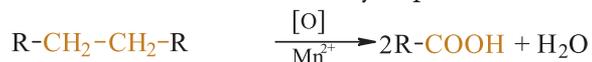
Задание 3.15. Напиши уравнения реакций энергичного окисления следующих соединений: а) толуол; б) этанол; в) этаналь. К каким классам соединений относятся эти вещества? Назови продукты окисления.

Наиболее важные методы получения монокарбоновых насыщенных кислот – это методы окисления и гидролиза.

А. Методы окисления.

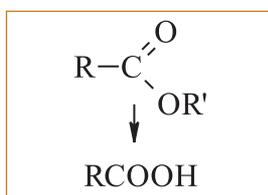
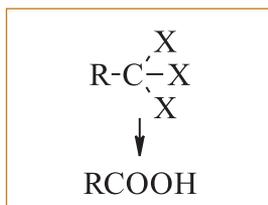
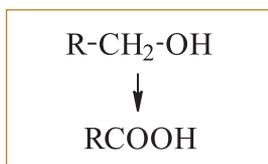
Окисление проводят действием таких реагентов, как перманганат калия в кислой среде, воздух в присутствии катализаторов, реактив Толленса и др.

1. Этот метод играет особую роль в технике. С его помощью из высших алканов нефти получают высшие карбоновые кислоты линейного строения. Окисление проводят продуванием воздуха через парафин, нагретый до 200°С и содержащий катализатор – соли Mn²⁺. При этом связи С–С в алканах разрываются и получают кислоты с меньшим числом атомов углерода. Общая схема реакции:



Задание 3.16. Напиши уравнение реакции окисления алкана, содержащего 4 атома углерода. Назови продукт реакции.

♦ **2. Окисление ароматических углеводов** с боковой цепью (гомологов бензола). Окисляют перманганатом калия при нагревании или воздухом в присутствии катализаторов. При этом образуется бензойная кислота (см. *Арены*).



3. Окисление первичных спиртов приводит к альдегидам, которые далее легко окисляются до карбоновых кислот:



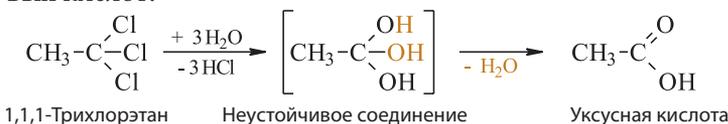
Первичный спирт Альдегид Карбоновая кислота

Окисление обычно проводят подкисленными растворами KMnO_4 или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Задание 3.17. Дай систематические названия веществам из этой схемы, для которых $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$.

Б. Гидролитические методы.

♦ **4. Гидролиз геминальных тригалогенидов** иногда применяется в промышленности для получения карбоновых кислот:

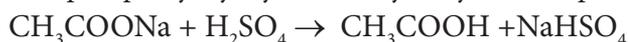


Задание 3.18. Напиши последовательность реакций получения пропановой кислоты из пропана.

5. Для получения кислот можно использовать **гидролиз (омыление) сложных эфиров**. Как правило, гидролизу подвергают сложные эфиры природного происхождения (синтетические сложные эфиры обычно дороже исходных кислот):



Этот метод применяется в промышленности для получения жирных кислот из растительных и животных жиров, в которых они находятся в виде сложных эфиров с глицерином. В лаборатории уксусную кислоту получают по реакции:



ДЕМОНСТРАЦИОННЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

Получение уксусной кислоты из ацетата натрия

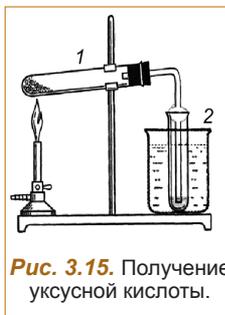
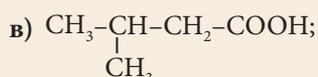
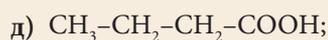
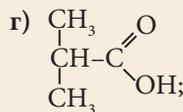
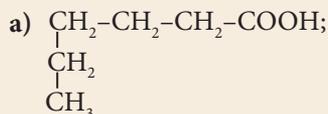


Рис. 3.15. Получение уксусной кислоты.

1. **Внеси** в пробирку (1) 1 г ацетата натрия (рис. 3.15).
2. **Добавь** 2 мл концентрированной H_2SO_4 .
3. **Опусти** в пробирку 2-3 кусочка битого фарфора (для равномерного кипения).
4. **Закрой** пробирку пробкой с газоотводной трубкой.
5. **Закрепи** пробирку в зажиме на штативе (рис. 3.15).
6. **Вставь** свободный конец газоотводной трубки в пробирку-приемник (2).
7. **Погрузи** пробирку (2) в стакан с холодной водой.
8. **Закрой** отверстие пробирки (2) увлажненным ватным тампоном (для того, чтобы пары уксусной кислоты не попадали в воздух).
9. **Осторожно нагревай** содержимое пробирки (1) пока в пробирке-приемнике (2) не соберется около 1 мл уксусной кислоты.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

- Дай определение понятиям:
 - карбоновые кислоты;
 - монокарбоновые кислоты;
 - насыщенные карбоновые кислоты.
- Объясни:
 - гомологический ряд насыщенных монокарбоновых кислот и их общую формулу;
 - правила систематической номенклатуры насыщенных монокарбоновых кислот;
 - тривиальные названия первых 6 гомологов этих кислот;
 - типы изомерии, характерные для соединений этого класса;
- Назови вещества со следующими структурными формулами. Отдельно напиши названия: а) гомологов; б) изомеров.



- Напиши тривиальные названия следующих карбоновых кислот:
 - $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$; б) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$; в) $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$.
Какие кислоты называются жирными?
- Изобрази структурные формулы всех изомеров кислот состава $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$, имеющих главную цепь из пяти атомов углерода.
- Напиши уравнения реакций следующих превращений:
 - $\text{C} \rightarrow \text{CaC}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{O} \rightarrow \text{CH}_3-\text{COOH}$;
 - $\text{C} \rightarrow \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{O} \rightarrow \text{HCOOH}$.
- Приведи два метода получения этановой кислоты из метана.
- Реши задачи:
 - Какая масса муравьиной кислоты получится при энергичном окислении метилового спирта 56 литрами кислорода? Сколько метилового спирта будет израсходовано?
(О.: 115 г HCOOH ; 80 г CH_3OH)
 - Сколько 80%-й уксусной кислоты можно получить из 11 тонн уксусного альдегида?
(О.: 18,75 т)

Творческое задание Напиши уравнения реакций, показывающих, что данные вещества проявляют кислотные свойства:

- CH_3OH ;
- $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$;
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$;
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$;
- HCl ;
- H_2CO_3 ;
- $\text{HC}\equiv\text{CH}$;
- HCOOH .

Расположи соединения а-з в порядке возрастания кислотности.

3.3.2.

Свойства насыщенных монокарбоновых кислот и их применение

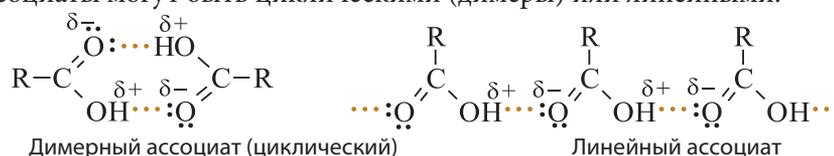
Физические свойства

Низшие насыщенные одноосновные карбоновые кислоты являются бесцветными жидкостями. Кислоты, начиная с декановой – твердые вещества.

Задание 3.19. Проанализируй таблицу 3.8 и сделай выводы о том, как изменяются свойства насыщенных одноосновных карбоновых кислот при увеличении числа атомов углерода в их молекулах.

Измерения молекулярных масс кислот при комнатной температуре показывают удвоенные значения. Только при высоких температурах молекулярная масса соответствует формуле R-COOH.

Это объясняется тем, что карбоновые кислоты, имея группу -OH, подобно воде и спиртам, в жидком состоянии образуют ассоциаты за счет водородных связей. Ассоциаты могут быть циклическими (димеры) или линейными:

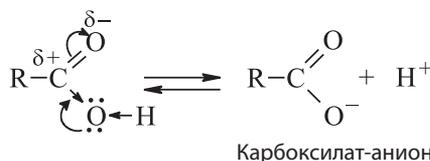


Кислоты, по сравнению со спиртами, образуют более прочные водородные связи. Образованием молекулярных ассоциатов объясняются аномально высокие температуры кипения карбоновых кислот и некоторые другие их свойства.

Химические свойства

Наиболее характерным свойством органических кислот является кислотность карбоксильной группы. Как ты уже знаешь, карбоксильная группа -COOH образована карбонильной группой >(C=O) и гидроксигруппой (-OH), взаимно влияющими одна на другую.

Строение карбоксильной группы. Диссоциация. В неионизированной карбоновой кислоте атом кислорода группы C=O притягивает электронную плотность, создавая дефицит электронов на атоме углерода (δ^+), который, в свою очередь, притягивает электроны от атома кислорода гидроксигруппы. Это приводит к ослаблению связи O-H, что облегчает отрыв протона (диссоциацию карбоновых кислот):

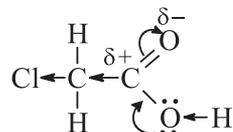


Карбоновые кислоты слабее минеральных. Равновесие их диссоциации в значительной мере смещено влево. Органические кислоты меняют цвет индикаторов (метилоранжа, лакмуса). Сила карбоновых кислот убывает с ростом углеродной цепи. В гомологическом ряду насыщенных кислот самой сильной является муравьиная. Она сильнее угольной кислоты и фенола.

Задание 3.20. Объясни, почему возможны следующие реакции:

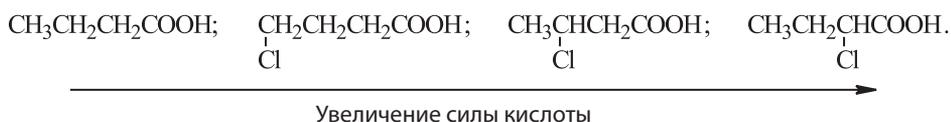


♦ Замещение атома водорода метильной группы в уксусной кислоте на атом галогена сильно влияет на силу кислоты. Галоген притягивает электроны ковалентной связи, увеличивая силу кислоты. Например, хлоруксусная кислота в 80 раз сильнее уксусной:



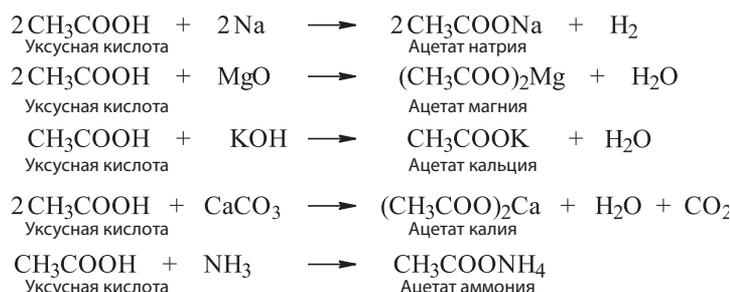
Влияние атома хлора передается по цепи на расстояние до трех атомов углерода.

Задание 3.21. Принимая во внимание положение галогена в цепи, объясни направление увеличения силы следующих кислот:



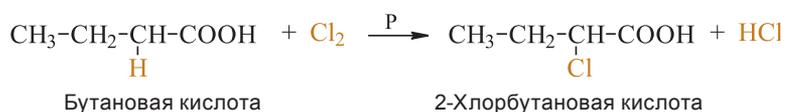
Большинство реакций карбоновых кислот идут с участием группы $-\text{COOH}$.

1. Образование солей является характерным свойством карбоновых кислот:



Соли карбоновых кислот растворимы в воде, за исключением солей тяжелых металлов. Соли щелочных металлов (K, Na) разлагаются при нагревании (декарбоксилируются) с образованием углеводородов. Соли кальция разлагаются с образованием кетонов (стр. 165).

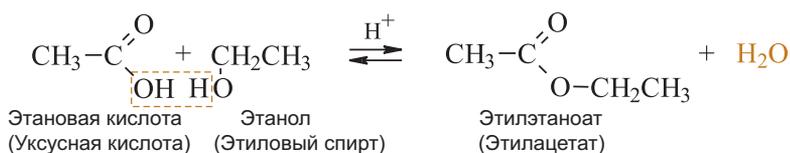
2. Галогенирование монокарбоновых кислот происходит при действии хлора в присутствии фосфора, при этом с высокими выходами образуются хлоркарбоновые кислоты:



Эта реакция имеет особое значение: она лежит в основе одного из методов получения аминокислот.

3. Этерификация – это взаимодействие карбоновых кислот со спиртами с образованием сложных эфиров. Сложные эфиры являются производными карбоновых кислот. Этерификация происходит при нагревании в присутствии катализатора (конц. H_2SO_4) и является обратимой реакцией.

1)
Г-



я

Задание 3.22. Напиши уравнение реакции этерификации уксусной кислоты пропан-2-олом.

Наиболее характерные реакции карбоновых кислот – это реакции образования их производных.

Важнейшие представители насыщенных монокарбоновых кислот. Их применение



Рис. 3.16. Сосновые иголки.

Муравьиная (метановая) кислота $\text{H}-\text{COOH}$ встречается в природе в зеленых сосновых иголках (рис. 3.16), в листьях крапивы, в выделениях муравьев. Название кислоты происходит от латинского *formica* – муравей (рис. 3.17). В промышленности ее получают методом, открытым в 1855 г. Марселем Бертло (М. Berthelot) реакцией оксида углерода (II) с гидроксидом натрия при высоких давлениях и температуре:

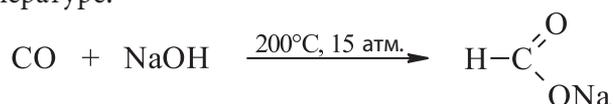
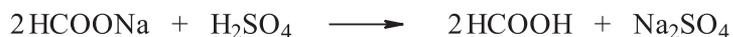


Рис. 3.17. Рыжие муравьи.

Полученный формиат натрия обрабатывают серной кислотой и выделяют свободную муравьиную кислоту:

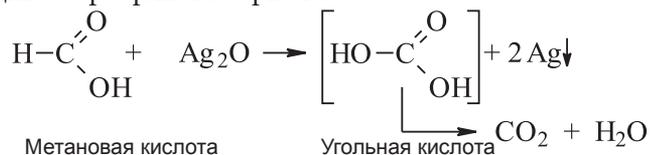


Муравьиная кислота обладает всеми характерными свойствами карбоновых кислот. В отличие от других представителей гомологического ряда, она проявляет ряд специфических свойств, обусловленных непосредственной связью карбонильной группы с атомом водорода.

Муравьиную кислоту можно считать гидроксильальдегидом:



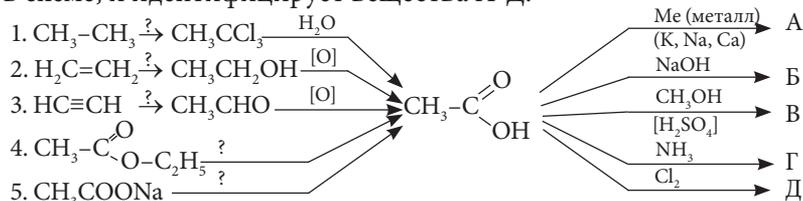
Подобно альдегидам, муравьиная кислота окисляется. Так, с реактивом Толленса она дает реакцию “серебряного зеркала”:



Эта реакция применяется для идентификации муравьиной кислоты.

Задание 3.23. Укажи, как можно отличить муравьиную кислоту от уксусной.

Работа в группе Каждая команда из 5 учеников пишет уравнения реакций, указанные в схеме, и идентифицирует вещества А-Д.

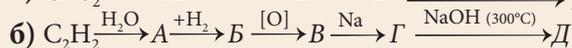
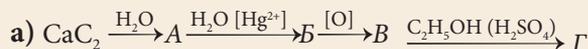


ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Объясни:

- как можно оценить силу кислоты (приведи примеры);
- общие свойства органических и неорганических кислот (приведи примеры);
- образование сложных эфиров;
- получение муравьиной кислоты в промышленности;
- почему муравьиная кислота дает реакцию «серебряного зеркала».

2. Напиши уравнения реакций следующих превращений и назови продукты А-Д:



3. Укажи, какие химические свойства проявляют следующие органические кислоты:

- а) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$; б) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{COOH}$; в) $\text{ClCH}_2-\text{COOH}$; г) $\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{COOH}$.

4. Отметь буквой И (истинно) или Л (ложно) каждое утверждение:

- | | И | Л |
|---|--------------------------|--------------------------|
| а) Высшие карбоновые кислоты получают частичным окислением высших алканов. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| б) Муравьиная кислота не дает реакцию «серебряного зеркала». | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| в) Насыщенные монокарбоновые кислоты и их сложные эфиры имеют одну и ту же общую формулу ($\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$). | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| г) Карбоновые кислоты слабее минеральных. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| д) При окислении гомологов бензола получается бензойная кислота. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |

5. Выбери правильный ответ:

А. Муравьиная кислота реагирует с:

- а) HCl; б) NaOH; в) H₂; г) Ag₂O (аммиачный раствор); д) C₆H₅ONa;

Б. Число веществ (кислот и сложных эфиров) состава C₄H₈O₂ равно:

- а) 4; б) 5; в) 6; г) 7.

8. Реши задачи:

А. Элементный анализ 1,065 г органического вещества дал следующие результаты: 1,018 г CO₂ и 0,415 г H₂O. Напишите структурную формулу этого вещества, зная, что M=46 г/моль. Напишите структуры других веществ с той же молярной массой. (О.: CH₂O₂)

Б. Вычислите объём CO₂ (н. у.), который выделится при взаимодействии 240 мл 7%-го раствора уксуса (d = 1,07 г/см³) с 16,8 г пищевой соды (NaHCO₃). Какое из этих веществ в избытке? (О.: V=4,48 л CO₂; избыток CH₃COOH)

3.3.3.-3.3.4.

Решение упражнений и задач по теме
Карбоновые кислоты

Упражнение 1

Для кислоты состава $C_5H_{10}O_2$ напишите: а) структурную формулу кислоты с линейной углеродной цепью; б) структурную формулу одного изомера и одного гомолога; в) систематические названия всех веществ из пунктов а) и б).

Решение:

1. **Напишем** формулы требуемых веществ и их систематические названия:

а) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$ Пентановая кислота;

б) $CH_3-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH}-CH_2-COOH$ 3-Метилбутановая кислота (изомер);

в) CH_3-CH_2-COOH Пропановая кислота (гомолог).

Упражнение 2

В трех пробирках находятся водные растворы: метановой кислоты, этанола и этиленгликоля. Определите содержимое каждой пробирки.

Решение:

1. **Напишем** структурные формулы предложенных веществ и укажем классы соединений, к которым они принадлежат:

$HCOOH$ – монокарбоновая кислота;

C_2H_5OH – одноатомный насыщенный спирт;

$HO-CH_2-CH_2-OH$ – двухатомный насыщенный спирт.

2. Для проверки метановой кислоты **применим** реактив Толленса, который с альдегидами дает реакцию „серебряного зеркала” (стр. 168).

3. Этиленгликоль **обнаружим** с помощью $Cu(OH)_2$, который растворяется в присутствии этиленгликоля с образованием ярко-синего раствора.

4. Этанол не реагирует с этими веществами.

Задача 1

Какой объем CO_2 (н. у.) выделится при реакции пищевой соды ($NaHCO_3$) с 200 г 6%-го раствора этановой (уксусной) кислоты?

Дано:

$m(p-ра)=200$ г
 $\omega = 6\%$
 $V(CO_2) - ?$

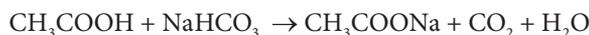
Решение:

1. **Определим** массу и количество вещества кислоты в растворе:

$$\omega = \frac{m(p-ра.)}{m(в-ва)} \cdot 100\%; \quad m(CH_3COOH) = \frac{m(p-ра.) \cdot (CH_3COOH) \cdot \omega}{100\%} = \frac{200 \text{ г} \cdot 6\%}{100\%} = 12 \text{ г};$$

$$\nu(CH_3COOH) = \frac{m(CH_3COOH)}{M(CH_3COOH)} = \frac{12 \text{ г}}{60 \text{ г/моль}} = 0,2 \text{ моль.}$$

2. **Напишем** уравнение реакции и определим объем CO_2 :



Согласно уравнению реакции: $\nu(\text{CH}_3\text{COOH}) = \nu(\text{CO}_2) = 0,2$ моль;

$$\nu = \frac{V}{V_m}; \quad V(\text{CO}_2) = \nu \cdot V_m = 0,2 \text{ моль} \cdot 22,4 \text{ г/моль} = 4,48 \text{ л.}$$

Ответ: объем CO_2 равен 4,48 л.

Задача 2

На нейтрализацию 8,3 г смеси метановой и этановой кислот израсходовано 6 г NaOH. Вычислите массовые доли кислот в смеси.

Дано:

$$m(\text{смеси}) = 8,3 \text{ г}$$

$$m(\text{NaOH}) = 6 \text{ г}$$

$$\omega(\text{HCOOH}) - ?$$

$$\omega(\text{CH}_3\text{COOH}) - ?$$

Решение:

1. Напишем уравнения реакций:



$$46 \text{ г/моль} \quad 40 \text{ г/моль}$$



$$60 \text{ г/моль} \quad 40 \text{ г/моль}$$

2. Обозначим через x массу HCOOH; тогда: $\frac{x}{46}$ – количество вещества HCOOH;

$(8,3 - x)$ – масса CH_3COOH ; $\frac{8,3-x}{60}$ – количество вещества CH_3COOH .

3. В соответствии с уравнениями (1) и (2):

$$\nu(\text{HCOOH}) = \nu(\text{NaOH}) = \frac{x}{46} \text{ моль}; \quad \nu(\text{CH}_3\text{COOH}) = \nu(\text{NaOH}) = \frac{8,3-x}{60};$$

$$\nu(\text{NaOH}) = \frac{6 \text{ г}}{40 \text{ г/моль}} = 0,15 \text{ моль.}$$

4. Составим математическое уравнение и решим его:

$$\frac{x}{46} + \frac{8,3-x}{60} = 0,15; \quad x = 2,3 \text{ г (HCOOH).}$$

5. Вычислим массу CH_3COOH и массовые доли кислот в смеси:

$$m(\text{HCOOH}) = 2,3 \text{ г}; \quad m(\text{CH}_3\text{COOH}) = 8,3 - 2,3 = 6 \text{ г};$$

$$\omega(\text{HCOOH}) = \frac{2,3 \text{ г}}{8,3 \text{ г}} \cdot 100\% = 27,7\%; \quad \omega(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{6 \text{ г}}{8,3 \text{ г}} \cdot 100\% = 72,3\%.$$

Ответ: массовая доля метановой кислоты 27,7%, этановой – 72,3%.

Задача 3

При прокаливании натриевой соли монокарбоновой насыщенной кислоты с NaOH выделилось 11,2 л органического газообразного вещества, 1 л этого газа имеет массу 1,965 г. Определите исходную массу прокаленной соли и формулу выделившегося газа.

Дано:

$$V(\text{газ}) = 11,2 \text{ л}$$

$$m(1 \text{ л}) = 1,965 \text{ г}$$

$$m(\text{соли}) - ?$$

$$\text{Формула газа-?}$$

Решение:

1. Напишем общее уравнение реакции прокаливания:



2. Вычислим молярную массу газа из пропорции:

$$1 \text{ л} \dots\dots\dots 1,965 \text{ г}$$

$$22,4 \text{ л} \dots\dots\dots M_r$$

$$\text{откуда } M_r = V_m \cdot \rho = 22,4 \cdot 1,965 = 44 \text{ г/моль.}$$

3. Определим значение n из общей формулы алканов:

$$Mr(C_nH_{2n+2}) = 12n + 2n + 2; \quad 14n + 2 = 44; \quad n = 3.$$

Следовательно, полученный газ – пропан – C_3H_8 , а соль – C_3H_7COONa .

4. Вычислим массу соли (C_3H_7COONa); из уравнения реакции следует:

$$v(\text{газа}) = v(\text{соли}); \quad v(\text{газ}) = \frac{11,2 \text{ г}}{22,4 \text{ г/моль}} = 0,5 \text{ моль}; \quad v(\text{соли}) = 0,5 \text{ моль};$$

$$m(C_3H_7COONa) = v \cdot M(C_3H_7COONa) = 0,5 \text{ моль} \cdot 110 \text{ г/моль} = 55 \text{ г}.$$

От в е т : $m(C_3H_7COONa) = 55 \text{ г}$; газ – C_3H_8 .

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Напиши уравнения реакций метановой кислоты со следующими реагентами:
а) Na; б) NaOH; в) CaO; г) NH_3 ; д) $CH_3OH(H_2SO_4)$.
Назови продукты реакций.
2. В трех пронумерованных пробирках находятся водные растворы:
а) этанола, муравьиной кислоты, уксусной кислоты;
б) этиленгликоля, фенола, уксусной кислоты.
Как можно экспериментально определить содержимое каждой пробирки?
Напиши уравнения соответствующих реакций и укажи ожидаемые изменения в растворах (видимые эффекты).
3. Напиши уравнения реакций следующих превращений:
 $CH_4 \rightarrow C_2H_2 \rightarrow CH_3CHO \rightarrow CH_3COOH \rightarrow ClCH_2COOH$.
4. Органическое кислородсодержащее соединение А обладает следующими свойствами:
а) восстанавливает аммиачный раствор Ag_2O , при этом выделяется газ;
б) реагирует с этанолом, образуя органическое соединение состава $C_3H_6O_2$;
в) выделяет водород в реакции с металлическим натрием.
Какова структура соединения А?
5. При взаимодействии 8,8 г насыщенной монокарбоновой кислоты с металлическим натрием выделилось 1,12 л водорода (н. у.). Установите молекулярную формулу кислоты.
(О.: C_3H_7COOH)
6. При взаимодействии 5,3 г смеси этановой кислоты и этанола с Na_2CO_3 выделилось 0,56 л газа (н. у.). Вычислите массовые доли веществ в смеси.
(О.: 56,6%; 43,4%)
7. При взаимодействии 35,55 г 10%-го раствора монокарбоновой насыщенной кислоты с избытком гидрокарбоната натрия выделилось 3,36 л газа (н. у.). Определите строение органической кислоты.
(О.: $C_3H_6O_2$)
8. Для нейтрализации 0,37 г монокарбоновой насыщенной кислоты потребовалось 10 г 2%-го раствора NaOH. Определите молекулярную формулу кислоты и напишите её структурную формулу.
(О.: C_2H_5COOH)
9. Сколько пропановой кислоты и метилового спирта потребуется для получения 25,6 г сложного эфира?
(О.: 21,46 г; 9,28 г)
10. Монокарбоновая насыщенная кислота содержит 54,5% углерода. Определите формулу и строение этой кислоты.
(О.: $C_4H_8O_2$)
11. Какая монокарбоновая насыщенная кислота образует серебряную соль, содержащую 29,75% серебра?
(О.: $CH_3(CH_2)_{14}COOH$)

3.3.5.

Изучение свойств уксусной кислоты

Практическая работа № 3

Приборы и принадлежности: спиртовка или газовая горелка, спички, металлический штатив с держателем, штатив с пробирками, газоотводная трубка с пробкой, кусочки фарфора, вата, химический стакан, стеклянная палочка.

Реактивы: раствор серной кислоты (1:1), лакмус, фенолфталеин, опилки магния, гранулы цинка, гидроксид натрия, гидрокарбонат натрия (пищевая сода), раствор NaOH 10%, этиловый или изоамиловый спирт, концентрированная (ледяная) уксусная кислота, концентрированная серная кислота.

Порядок работы*а) Действие на индикаторы*

- 1. Налей** в две пробирки по 1 мл раствора: 1–уксусной кислоты; 2– H_2SO_4 (1:1).
- 2. Добавь** в каждую пробирку по несколько капель лакмуса.
- 3. Наблюдай** изменение цвета лакмуса в каждой пробирке.

б) Взаимодействие с некоторыми металлами

- 1. Налей** в одну пробирку 1 мл уксусной кислоты, в другую – 1 мл серной кислоты (1:1).
- 2. Внеси** в обе пробирки немного магниевых опилок или по одной грануле цинка.
- 3. Сравни** скорости обеих реакций (по скорости выделения образующегося газа).

в) Взаимодействие с оксидами и основаниями

- 1. Налей** в две пробирки по 1 мл раствора уксусной кислоты, в другие две – по 1 мл H_2SO_4 (1:1) и добавь по несколько капель лакмуса во все четыре пробирки.
- 2. Добавь** в одну пробирку с уксусной кислотой немного порошка оксида кальция, в другую – 1 мл разбавленного раствора гидроксида натрия, содержащего несколько капель фенолфталеина. То же проделай с пробирками с H_2SO_4 .
- 3. Объясни** причину изменения цвета во всех пробирках. Какие вещества получаются во всех случаях?

- 4. Установи,** в каком случае потребовалось больше основания. Почему?

г) Взаимодействие уксусной кислоты с солями

- 1. Налей** в пробирку 1 мл уксусной кислоты и добавь 1 г сухого $NaHCO_3$.
- 2. Закрой** пробирку пробкой с газоотводной трубкой, свободный конец трубки опусти в другую пробирку с известковой водой.



Рис. 3.21. Взаимодействие уксусной кислоты с $NaHCO_3$.

- 3. Наблюдай** изменения, происходящие в обеих пробирках.

- 4. Повтори** опыт с серной кислотой. Что наблюдается?

- 5. На основании** наблюдений сделай вывод, какая кислота сильнее.

д) Взаимодействие со спиртами

- 1. Налей** в пробирку 2 мл концентрированной уксусной кислоты, затем 2 мл этилового спирта и 1 мл концентрированной серной кислоты.

- 2. Перемешай** содержимое пробирки и нагрей ее на кипящей водяной бане.

- 3. Добавь** к полученной смеси 2–3 мл насыщенного раствора NaCl.

- 4. Убедись,** что полученный сложный эфир имеет приятный запах.

- 5. Сформулируй** выводы по проведенным опытам. Перепиши в тетрадь данную таблицу и заполни ее.

Приборы и реактивы	Порядок работы	Схема прибора. Наблюдения и их объяснения	Уравнения реакций. Выводы

3.3.6.

Сложные эфиры карбоновых кислот

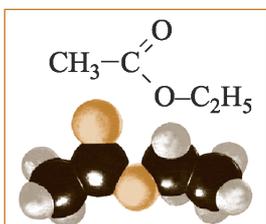


Рис. 3.22. Структурная формула и объемная модель этилэтаната.

Определение

Сложные эфиры – это производные карбоновых кислот, образующиеся при замещении группы –ОН в карбоксильной группе на остаток спирта (–OR) или фенола (–OAr).

Как видно, формула сложных эфиров состоит из двух частей:



в которых оба радикала R и R' могут быть одинаковыми или разными (в том числе и Ar). Их общая формула такая же, как и у карбоновых кислот: $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$.

Номенклатура и изомерия

⊙ Как образуются систематические и несистематические названия насыщенных монокарбоновых кислот?

Номенклатура IUPAC сложных эфиров включает несколько типов названий.

Систематическое название сложного эфира образуется из систематического названия кислоты, в котором окончание *-овая* заменено на *-оат* и перед которым указывается название углеводородного радикала спирта (например, сложный эфир этановой кислоты и этилового спирта называется этилэтаноатом (рис. 3.22)).

⚡ **Несистематическое название** сложного эфира образуется из несистематических названий кислоты и спирта, из которых образован сложный эфир. Например, сложный эфир, образованный из муравьиной кислоты и метилового спирта, будет называться метиловый эфир муравьиной кислоты.

Полусистематическое название сложного эфира построено так же, как название соли кислоты, и включает в себя название радикала спирта и название кислоты (таблица 9.1).

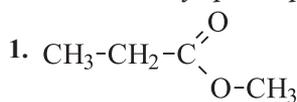
Таблица 3.9. Номенклатура IUPAC сложных эфиров

Формула	Название		
	систематическое	несистематическое	полусистематическое
$\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OCH}_3$	Метилметаноат	Метиловый эфир муравьиной кислоты	Метилформиат
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OCH}_3$	Метилэтаноат	Метиловый эфир уксусной кислоты	Метилацетат
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OCH}_3$	Метилпропаноат	Метиловый эфир пропионовой кислоты	Метилпропионат
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OCH}_2\text{CH}_3$	Этилэтаноат	Этиловый эфир уксусной кислоты	Этилацетат
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	Пропилэтаноат	Пропиловый эфир уксусной кислоты	Пропилацетат
	Этилбензоат	Этиловый эфир бензойной кислоты	Этилбензоат

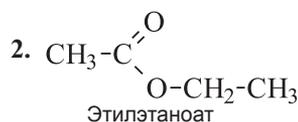
Изомерия сложных эфиров определяется структурной изомерией: а) строением углеводородных радикалов кислоты и спирта; б) положением сложноэфирной группы $-\text{COO}-$ между этими двумя радикалами и в) функциональной изомерией с монокарбоновыми кислотами.

Примеры изомеров состава $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$:

а) положения сложноэфирной группы $-\text{COO}-$:

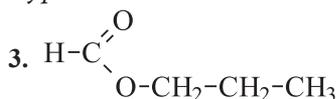


Метилпропаноат

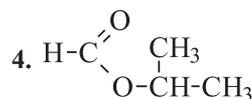


Этилэаноат

б) структурные:

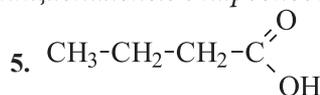


Пропилметаноат

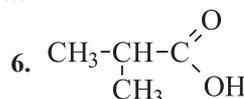


Изопропилметаноат

в) функциональные с карбоновыми кислотами:



Бутановая кислота



2-Метилпропановая кислота

Задание 3.25. Укажи несистематические названия вышеприведенных сложных эфиров (пользуясь таблицей 3.9).

Структурные изомеры отличаются по физическим свойствам, тогда как функциональные сильно отличаются по химическим свойствам, так как принадлежат к различным классам – кислотам и сложным эфирам.

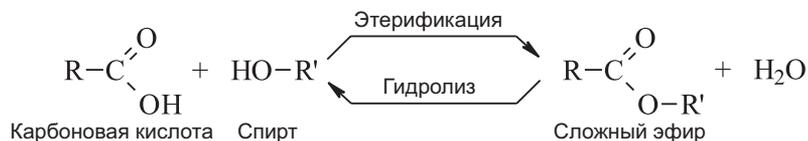
Задание 3.26. Напиши и назови изомеры сложных эфиров состава $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$.

Получение сложных эфиров

Из предыдущих тем ты знаешь, что сложные эфиры получают взаимодействием кислоты со спиртом (стр. 179).

Реакция между карбоновой кислотой и спиртом называется **реакцией этерификации**.

Она происходит при нагревании кислоты со спиртом в присутствии каталитических количеств серной кислоты. В ходе этерификации устанавливается равновесие между исходными реагентами и продуктами реакции:



Константа равновесия этой реакции выражается соотношением:

$$K_p = \frac{[\text{RCOOR}'] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{RCOOH}] \cdot [\text{R}'\text{OH}]}$$

Для смещения равновесия в сторону образования сложного эфира берут в избытке один из реагентов (спирт или кислоту) или удаляют из реакционной среды один из

продуктов реакции (воду или сложный эфир) по мере его образования. Чаще всего равновесие смещают, отгоняя воду.

Методом меченых атомов, используя спирт, содержащий изотоп ^{18}O , ученые доказали, что в состав сложного эфира входит кислород спирта:



Это говорит о том, что вода образуется из группы $-\text{OH}$ кислоты и протона спирта. В отсутствие катализатора (серной кислоты) этерификация протекает с малой скоростью.



ДЕМОНСТРАЦИОННЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

Получение этилацетата

1. **Внеси** в пробирку 1 мл концентрированной уксусной кислоты.
2. **Добавь** туда же 0,5 мл концентрированной H_2SO_4 и 2 мл этилового спирта.
3. **Внеси** 2-3 кусочка битого фарфора (для облегчения кипения).
4. **Нагрей** внимательно и равномерно содержимое пробирки круговыми движениями в пламени спиртовки.
5. **Убедись**, что полученный сложный эфир имеет приятный запах.

Физические свойства

В зависимости от молекулярной массы сложные эфиры бывают жидкостями или твердыми веществами. Низшие сложные эфиры летучи и имеют приятный цветочный или фруктовый запах. Они плохо растворимы в воде, намного хуже, чем спирты и кислоты, из которых они состоят. Например, этанол и уксусная кислота смешиваются с водой в любых отношениях, а растворимость этилацетата составляет 8 г на 100 мл воды.

Причина этого – отсутствие в них гидроксигрупп ($-\text{OH}$) и, следовательно, невозможность образования водородных связей. В то же время сложные эфиры хорошо растворяются в органических растворителях.

Химические свойства

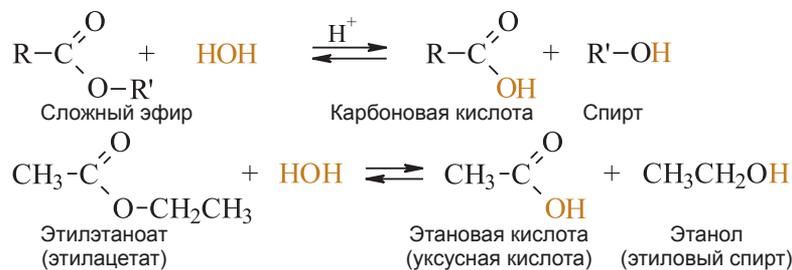
Химические свойства сложных эфиров определяются природой кислоты и спирта, из которых они образованы.

Знаешь ли ты, что ...

Многие сложные эфиры имеют приятный запах и применяются как синтетические фруктовые эссенции. Так, этилбутират имеет запах ананаса, амилформиат – рома, метилбутират – яблок, октилацетат – апельсина, амилацетат – бананов, амилбутират – абрикосов и т. д.



Гидролиз – реакция, обратная этерификации, это важнейшее химическое свойство сложных эфиров. Его можно проводить как **в кислой**, так и **в нейтральной** или **щелочной среде**:



Обычно его проводят в щелочной среде, в этих условиях происходит наиболее полное смещение равновесия в сторону образования соли кислоты и спирта (реакция становится необратимой):

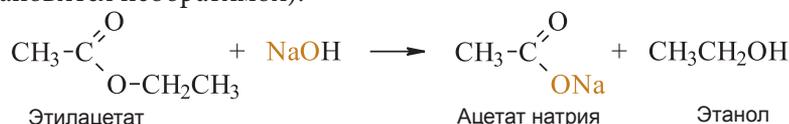


Рис. 3.23. Эфирные эссенции.



Рис. 3.24. Косметические средства.



Рис. 3.25. Кондитерские изделия и напитки с фруктовым и цветочным запахом.



Рис. 3.26. Растворители.

Важнейшие сложные эфиры. Их применение

Этилацетат, $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, – бесцветная жидкость с т.кип. 77°C , мало растворим в воде (8,5% при 20°C).

Получают этерификацией уксусной кислоты этанолом. Широко применяется как растворитель ряда полимеров, жиров, парафина и др. Входит в состав пищевых эссенций (рис. 3.23).

Изоамилацетат, $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, – бесцветная жидкость с т.кип. 142°C , имеет грушевый запах, плохо растворяется в воде (2%). Изоамилацетат получают этерификацией уксусной кислоты изоамиловым спиртом. Применяется как растворитель. Входит в состав косметических и парфюмерных изделий (рис. 3.24).

Некоторые сложные эфиры входят в состав синтетических эссенций, применяемых в пищевой промышленности для придания кондитерским изделиям запаха груш, яблок, вишни, рома, апельсинов, ананасов и др. Их добавляют в прохладительные напитки с фруктовым и цветочным запахом (рис. 3.25).

Сложные эфиры широко распространены в природе. Низшие сложные эфиры находятся в цветках, фруктах, ягодах, придавая им характерный запах. Большие количества сложных эфиров применяют как растворители в различных областях (рис. 3.26).

Сложные эфиры высших спиртов с жирными кислотами называются *восками*. Их применяют в производстве бумаги, красок, лаков, изоляционных материалов и др. Широко применяются в косметических средствах.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

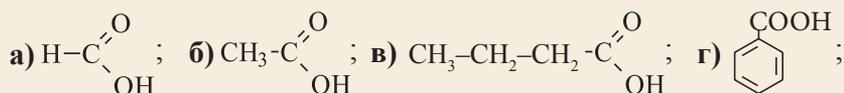
1. Дай определение понятия „реакция этерификации”.

2. Объясни:

- а) общую формулу сложных эфиров;
- б) номенклатуру и структурную изомерию сложных эфиров;
- в) функциональную изомерию сложных эфиров и карбоновых кислот.

3. Назови:

А) кислоты следующего строения:



д) $\text{C}_{17}\text{H}_{35}-\text{COOH}$.

Б) сложные эфиры, образующиеся в реакциях этерификации между:

- а) муравьиной кислотой и метиловым спиртом;
- б) уксусной кислотой и бутиловым спиртом;
- в) бензойной кислотой и этиловым спиртом;
- г) бутановой кислотой и изопропиловым спиртом.

4. Отметь буквой И (истинно) или Л (ложно) каждое утверждение:

- | | И | Л |
|---|--------------------------|--------------------------|
| а) Этилацетат является производным бутановой кислоты. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| б) Сложные эфиры получают при взаимодействии карбоновых кислот или азотной кислоты со спиртами или полиспиртами. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| в) Для смещения равновесия реакции этерификации в сторону образования сложного эфира из реакционной среды удаляют воду. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| г) В реакции этерификации вода образуется из водорода карбоксильной группы кислоты и гидроксила спирта. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |

5. Предложи способ распознавания содержимого пробирок, в которых находятся:

- а) уксусная кислота; б) муравьиная кислота; в) этилацетат.

6. Заполни свободные места:

- а) Сложные эфиры можно получать из ... обработкой
- б) Сложные эфиры – жидкие или твердые вещества с запахом ... и применяются как синтетические фруктовые
- в) Основным химическим свойством сложных эфиров является ... , реакция, обратная этерификации.
- г) Существует сложных эфиров с молекулярной формулой $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$.

7. Реши задачу:

Вычисли массу сложного эфира, образовавшегося при нагревании 1,2 г этанола с 1,8 г уксусной кислоты. (О.: 2,29 г)

3.3.7.

Решение упражнений и задач по теме
Сложные эфиры

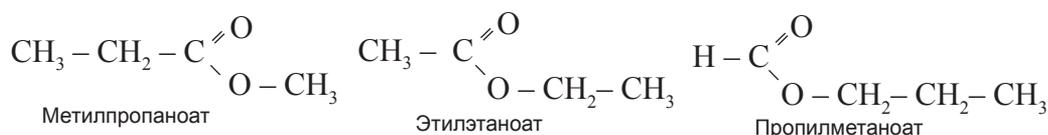
Упражнение 1

Из формул, приведенных ниже, выбери ту, которая соответствует сложному эфиру. Напиши структурные формулы изомеров того же состава (кислот и сложных эфиров) и дай им систематические названия: а) CH_2O_2 ; б) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$; в) $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$; г) $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$.

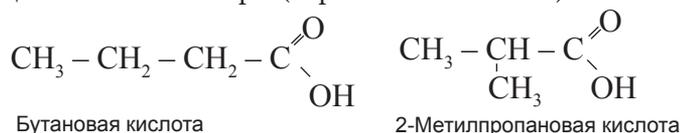
Решение:

1. Молекулярная формула $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ соответствует сложным эфирам и насыщенным карбоновым кислотам следующего строения:

а) изомеры сложных эфиров (по строению радикала кислоты и спирта):



б) функциональные изомеры (карбоновые кислоты):



Упражнение 2

Для каждой реакции из колонки Б выбери соответствующее вещество из колонки А. Напиши уравнения всех реакций и назови их продукты.

Колонка А

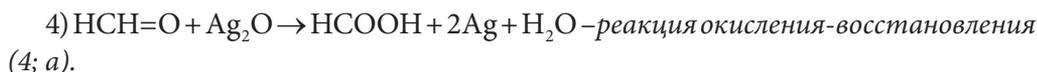
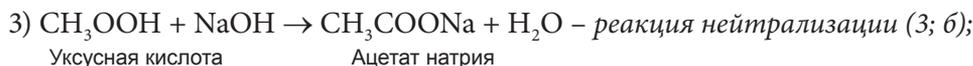
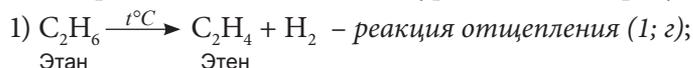
- 1) C_2H_6
- 2) $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$
- 3) CH_3COOH
- 4) $\text{HCH}=\text{O}$

Колонка Б

- а) реакция окисления-восстановления
- б) реакция нейтрализации
- в) реакция гидролиза
- г) реакция отщепления

Решение:

1. Выберем вещества и напомним уравнения как требуется по условию:



Метаналь

Метановая кислота

Задача 1

Сколько этилацетата получится при этерификации 92 г этилового спирта 200 граммами 90%-го раствора уксусной кислоты?

Дано:

$$m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=92 \text{ г}$$

$$m(\text{p-ра}) = 200 \text{ г}$$

$$\omega(\text{CH}_3\text{COOH}) = 90\%$$

$$m(\text{эфира}) - ?$$

Решение:

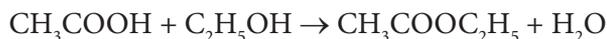
1. Вычислим массу CH_3COOH , количество вещества CH_3COOH и количество вещества $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ по известному алгоритму:

$$\omega = \frac{m(\text{в-ва})}{m(\text{p-ра})} \cdot 100\%;$$

$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{m(\text{p-ра}) \cdot \omega(\text{CH}_3\text{COOH})}{100\%} = \frac{200 \text{ г} \cdot 90\%}{100\%} = 180 \text{ г};$$

$$v = \frac{m}{M}; \quad v(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{180 \text{ г}}{60 \text{ г/моль}} = 3 \text{ моль}; \quad v(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{92 \text{ г}}{46 \text{ г/моль}} = 2 \text{ моль}$$

2. Напишем уравнение реакции:



Из уравнения реакции: $v(\text{CH}_3\text{COOH}) = v(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$.

По условию задачи: $v(\text{CH}_3\text{COOH}) > v(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$; 3 моля > 2 моля.

Уксусная кислота в избытке, вычисления проводим по этанолу:

$$v(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = v(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) = 2 \text{ моля}; \quad M(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) = 88 \text{ г/моль}.$$

3. Определим массу сложного эфира:

$$m(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) = v \cdot M = 2 \text{ моля} \cdot 88 \text{ г/моль} = 176 \text{ г}.$$

От в е т : масса этилацетата равна 176 г.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Напиши уравнения реакций следующих превращений:

а) $\text{CH}_4 \rightarrow$ этилформиат;

б) $\text{CH}_4 \rightarrow$ этилацетат.

2. Напиши уравнения реакций:

а) уксусной кислоты с изопропиловым спиртом;

б) муравьиной кислоты с бутиловым спиртом;

в) уксусной кислоты с *трет*-бутиловым спиртом;

Назови продукты реакций.

3. Смесь 22 г этилацетата и воды нагревали некоторое время. Оставшийся сложный эфир отделили в делительной воронке. Для нейтрализации водного раствора потребовалось 40 г 12,5%-го раствора NaOH . Какая часть (%) этилацетата прогидролизовалась? (О.: 50%)

4. Сколько килограммов метилацетата можно получить из одной тонны уксусной кислоты? Сколько метанола для этого потребуется? (О.: 1233 кг; 533 кг)

5. Органическое вещество содержит С, Н, О и 1 моль его весит 88 г. При горении 1,32 г этого вещества получилось 2,64 г CO_2 и 1,08 г H_2O . Определите молекулярную формулу вещества. Напишите его монофункциональные ациклические изомеры. (О.: $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$; 2 кислоты и 3 сложных эфира)

6. Какой объём 40%-го раствора NaOH с плотностью 1,4 г/см³ потребуется для полного гидролиза 10,3 г смеси, содержащей 35,9% метилацетата и 64,1% этилацетата? (О.: 8,93 мл раствора NaOH)

3.3.8.

Генетическая связь между карбоновыми кислотами, сложными эфирами и другими классами органических соединений

Генетическая связь между углеводородами, галогеноалканами, спиртами, альдегидами и карбоновыми кислотами представлена на *схеме 3.12*.

Схема 3.12. Генетическая связь между углеводородами, спиртами, альдегидами и кислотами



Задание 3.27.

- Заполни клетки в *схеме 3.12* соответствующими общими формулами, затем – формулами конкретных веществ.
- Напиши уравнения реакций, обозначенных в *схеме*, на примере алкана, содержащего два атома углерода.

Упражнения и задачи на основе *схемы 3.12*.

1. Напиши уравнения реакций следующих превращений:

а) метан → хлорметан → метанол → метаналь → метановая кислота;

б) этин → этен → этанол → этаналь → этановая кислота;

*в) метан → этин → этаналь → этанол → уксусная кислота → ацетат натрия → метан;

*г) метан → метаналь → метанол → метановая кислота → угольная кислота.

Укажи условия реакций.

2. Какое количество вещества (в молях) и какая масса (в граммах) каждого продукта получится в ходе превращений:

а) 218 г бромэтана → этанол → этановая кислота?

б) 202 г хлорметана → метанол → метановая кислота?

3. Вещество состава $C_3H_6O_2$ окрашивает лакмус в красный цвет, с хлором образует продукт $C_3H_5ClO_2$, при нагревании с NaOH образует этан. Напиши структурную формулу исходного вещества и назови его.

4. Вещество состава C_4H_8O взаимодействует с $Cu(OH)_2$ образуя 2-метилпропановую кислоту. Напиши структурную формулу этого вещества и назови его.

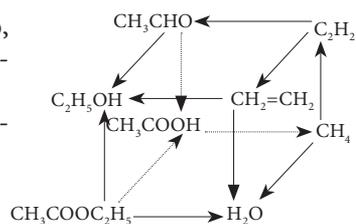
3.3.9

ЗАВЕРШАЮЩАЯ ОЦЕНКА ЗНАНИЙ
КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ. СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ

1. **Напиши** и назови изомеры кислот с молекулярной формулой $C_5H_{10}O_2$.
2. **Объясни**, как изменятся кислотные свойства уксусной кислоты, если один из атомов водорода метильной группы заместить на хлор ($ClCH_2COOH$). Мотивируй ответ.
3. **Напиши** уравнения реакций следующих превращений:
 - а) метан \rightarrow метаналь \rightarrow метановая кислота \rightarrow метаноат аммония;
 - б) $C \rightarrow CO_2 \rightarrow CO \rightarrow HCOONa$;
 - в) $C_2H_2 \rightarrow CH_3CHO \rightarrow CH_3COOH \rightarrow CH_3COONa \rightarrow CH_4$;
 - г) метан \rightarrow ацетилен \rightarrow ацетальдегид \rightarrow уксусная кислота \rightarrow этилацетат.
4. **Укажи**:
 - А. формулу, соответствующую сложному эфиру:
 - а) C_4H_9OH ; б) $CH_3CH=O$; в) CH_3COCH_3 ; г) CH_3COOCH_3 .
 - Б. молекулярную формулу сложного эфира с молекулярной массой 102, образованного насыщенными кислотой и спиртом.
5. **Предложи** путь превращений:
 - а) $C_2H_5Cl \rightarrow CH_3COOH$;
 - б) $CH_4 \rightarrow CH_3COOCH_3$.
5. **Предложи** способ превращения:
 - а) $C_2H_5Cl \rightarrow CH_3COOH$;
 - б) $CH_4 \rightarrow CH_3COOCH_3$.
6. **Напиши** уравнения реакций следующих превращений:
 - а) метан \rightarrow метилформиат;
 - б) этен \rightarrow этилацетат;
 - в) ацетилен \rightarrow ацетат кальция;
 - г) толуол \rightarrow метилбензоат.
7. **Установи**:
 - а) строение сложного эфира, образующего при обработке водным раствором $NaOH$ ацетат натрия и этанол.
 - б) молекулярную и структурную формулы насыщенной монокарбоновой кислоты, для нейтрализации 0,37 г которой требуется 10 г 2%-го раствора $NaOH$.
(О.: C_2H_5COOH)
8. **Реши задачи**:
 - А. С помощью известных реакций определи содержимое 4 пробирок с различными веществами: уксусная кислота, муравьиная кислота, анилин, этилацетат. Напиши уравнения этих реакций.
 - Б. Два функциональных изомера имеют общую формулу $C_3H_6O_2$. Один из них реагирует с активными металлами, основными оксидами, основаниями и спиртами. Другой – при нагревании с раствором щёлочи образует соль карбоновой кислоты и спирт. Напиши структурные формулы этих двух изомеров, назови их и напиши уравнения всех упомянутых реакций для каждого изомера.

Объясни, какие реакции следует провести для того, чтобы получить CO_2 из CH_4 (согласно схеме превращений).

4. Напиши уравнения реакций превращений, представленных на данном рисунке:



4.2.

Примеры упражнений и задач по органической химии

Из множества решённых ранее задач по химии можно выделить несколько типов:

1. Задачи по изомерии и номенклатуре органических соединений.
2. Задачи на синтез органических соединений по заданной последовательности химических превращений.
3. Задания на составление уравнений реакций, отражающих свойства органических соединений.

4. Задачи на определение строения вещества на основании описания ряда его свойств и свойств веществ, получающихся из него в ходе каких-либо превращений.

5. Задачи на расчёты по формулам веществ и по химическим уравнениям.

Проясним основные принципы, которые нужно соблюдать и применять при решении задач вышеупомянутых типов.

I. Задачи по изомерии и номенклатуре органических соединений.

В органической химии известны два основных типа изомерии – структурная (планарная) изомерия и пространственная изомерия (стереоизомерия). Изучая различные классы органических соединений, ты познакомился с тремя типами структурной изомерии: изомерия углеродной цепи, изомерия положения функциональной группы и функциональная изомерия (таблица 4.1).

Таблица 4.1. Типы структурной изомерии

Тип изомерии	Причина	Различающиеся свойства	Классы соединений
Изомерия углеродной цепи	Различное строение углеродной цепи.	Физические свойства (плотность, точка кипения, растворимость и др.)	Алканы с 4 и более атомами С в цепи. Алкены с 4 и более атомами С в цепи. Алкины с 5 и более атомами С в цепи. Диены с 5 и более атомами С в цепи. Соединения с функциональными группами с 4 и более атомами С
Изомерия положения функциональной группы	Присутствие элемента структуры ($>\text{C}=\text{C}<$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$) или функциональной группы находящихся в различных положениях в цепи.	Физические и химические свойства	Алкены с 4 и более атомами С. Алкины с 4 и более атомами С. Диены с 4 и более атомами С. Циклические углеводороды (ароматические и алифатические) с 2 и более заместителями.
		Физические свойства	Соединения с функциональными группами с цепью из 3 и более атомов С. Простые эфиры с 4 и более атомами С. Сложные эфиры с 3 и более атомами С.
Функциональная изомерия	Различия в строении, приводящие к принадлежности изомеров к различным классам соединений.	Существенные различия физических и химических свойств.	Циклоалканы – алкены. Диены – алкины. Спирты – простые эфиры. Альдегиды – кетоны. Карбоновые кислоты – сложные эфиры.

Алгоритмы написания и составления названий изомеров углеродной цепи, изомеров положения функциональной группы и функциональных изомеров описаны на стр. 41 (для алканов), стр. 67 (для алкенов), стр. 125 (для спиртов) и на стр. 175, 187 (для кислот и сложных эфиров).

Работа в группе

1. Напишите изомеры насыщенных углеводородов состава C_6H_{14} и, не пользуясь справочником, расположите их в порядке возрастания температур кипения.

2. Назовите изомеры положения со следующими молекулярными формулами:



3. Напишите изомеры положения функциональной группы спиртов со следующими молекулярными формулами: а) C_3H_8O ; б) $C_4H_{10}O$.

4. Напишите функциональные изомеры со следующими молекулярными формулами:



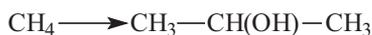
II. Задачи на синтез органических соединений (химические превращения)

В органической химии понятие «синтез» означает процесс получения органического вещества определённого строения из других веществ в ходе одной или нескольких химических реакций.

Пример 1. Напишите последовательность реакций получения пропан-2-ола из метана.

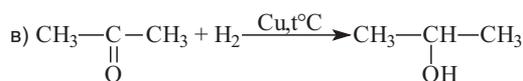
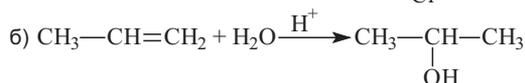
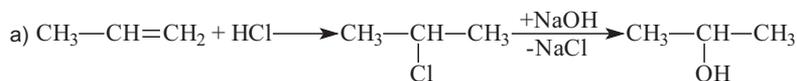
Решение:

1. **Напишем** структурные формулы исходного и конечного веществ:



2. Сравнивая структурные формулы, можно заключить, что исходное вещество – алкан с одним атомом углерода, а конечное – вторичный спирт с тремя атомами углерода в цепи.

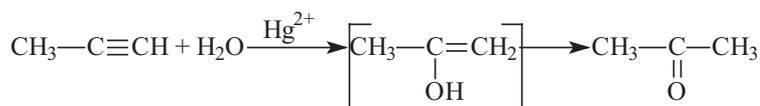
3. **Напишем** уравнения реакций, в которых можно получить пропан-2-ол.



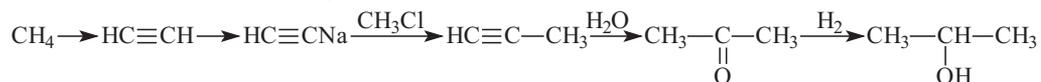
4. Для синтеза необходимо увеличить углеродную цепь до трёх атомов. **Применим** следующие реакции:



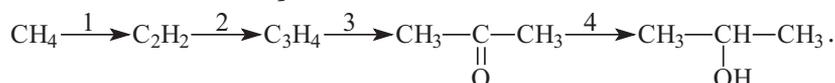
5. Для получения пропан-2-ола используем реакцию (в), далее нам понадобится пропан-2-он, который можно получить в реакции Кучерова:



6. Напишем общую схему синтеза:



Ответ: последовательность реакций:



Работа в группе

Напишите последовательность реакций для следующих превращений:

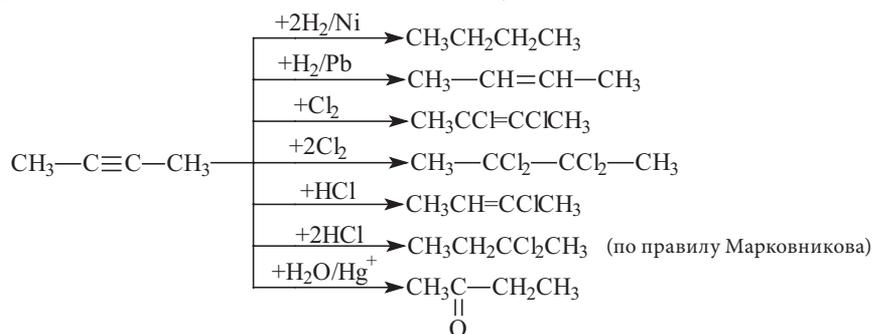
- а) 1-Бромбутан → бут-2-ен; г) Этан → этилацетат;
 б) Метан → этанол д) Метан → анилин;
 в) Этан → уксусная кислота; е) Пропан → изопропиламин.

III. Задания на написание уравнений реакций, демонстрирующих химические свойства органических соединений

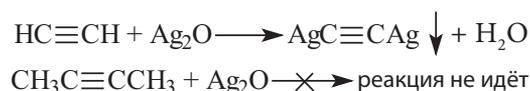
Для решения задачи, в которой требуется разделить смесь веществ, необходимо, в первую очередь, установить класс соединений, к которому принадлежит каждое вещество смеси: а) если оба вещества одного класса (как в нижеследующем примере 2), разделение основано на характерных свойствах только одного из двух веществ; б) если вещества принадлежат различным классам соединений, то идентификация или разделение основано на самых характерных реакциях тех классов, которым принадлежат вещества смеси. Например, в учебнике детально описаны химические свойства алкинов на примере ацетилена, однако те же свойства проявляют любые представители этого класса.

Пример 2. Напиши уравнения реакций, характерных для бут-2-ина:

а) реакции присоединения (такие же, как у ацетилена)



б) для бут-2-ина не характерны реакции замещения, так как он не имеет атома водорода, связанного с тройной связью. Именно эта особенность даёт нам возможность различить их и разделить:



Работа в группе Проанализируйте химические процессы, описанные в условиях задач, и установите структуры веществ А, Б и В. Обоснуйте ответ схемами всех описанных реакций.

1. Даны три газообразных углеводорода А, Б и В. Углеводород Б можно получить из В, а А – из Б. Углеводород А реагирует с бромом на свету, и не обесцвечивает бромную воду и раствор KMnO_4 . На горение 1 моля А расходуется 3,5 моля кислорода. Углеводород Б применяется для получения этанола, а углеводород В – для получения уксусной кислоты и для автогенной сварки. Назовите эти углеводороды.

2. Органическое вещество А с молекулярной формулой $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ при мягком окислении переходит в вещество Б, которое с аммиачным раствором оксида серебра образует серебряное зеркало и органическое вещество В.

3. Органическое вещество А обладает следующими свойствами: а) восстанавливает аммиачный раствор оксида серебра до металлического серебра с выделением газа; б) реагирует с $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в присутствии концентрированной H_2SO_4 , образуя единственное органическое вещество с молекулярной формулой $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$; в) выделяет водород в реакции с металлическим натрием. Какова структура органического вещества А?

Творческое задание Жидкое бесцветное соединение А имеет нейтральную реакцию и смешивается с водой в любых отношениях. При действии металлического натрия на жидкость А выделяется бесцветный газ, смесь которого с кислородом взрывается от электрической искры. При сжигании жидкости А образуется газ Б, вызывающий помутнение известковой воды. Какова структура соединения А, если известно, что его молекула содержит два углеродных атома?

V. Расчётные задачи.

Решение расчётных задач следует начинать с составления уравнений для всех предлагаемых процессов, согласно условию задачи. Для упрощения количественных расчётов их лучше проводить с привлечением понятия «моль».

Ты уже убедился в этом, анализируя способ решения примеров задач для каждого класса органических соединений.

4.3.

Типы экспериментальных задач с решениями

Решение задач этого типа способствует закреплению знаний о свойствах веществ. Таким образом, они ценны не только для изучения химии, но и для развития навыков мышления, обобщения и рассуждения.

Эти задачи помогают оценить степень усвоения учениками знаний после окончания курса органической химии.

Ниже представлены основные качественные реакции для идентификации некоторых органических соединений, изученных в течение года. Они послужат Вам руководством в решении экспериментальных задач, предложенных в конце этой главы.

Таблица 4.2. Качественные реакции для идентификации органических соединений

Анализируемое вещество	Реагент	Наблюдаемый эффект
Органические соединения, содержащие кратные углерод-углеродные связи	Бромная вода. Реактив Байера-Вагнера (водный раствор KMnO_4)	Обесцвечивание бромной воды и раствора KMnO_4 . Осаждение коричневых хлопьев оксида марганца (IV)
Алкены с концевыми тройными связями	Свежеприготовленный аммиачный раствор гидроксида меди (I)	Красный осадок
Органические соединения с восстанавливающими свойствами	Реактив Феллинга (раствор, содержащий гидроксид меди (II) свежерастворённый в растворе тартрата калия-натрия) Реактив Толленса (свежеприготовленный аммиачный раствор оксида серебра)	При нагревании осаждается кирпично-красный осадок оксида меди (I) При нагревании на стенках пробирки образуется серебряное зеркало или выпадает чёрный осадок металлического серебра
Галогенсодержащие органические соединения	Медная проволочка	Интенсивная зелёная окраска пламени
Многоатомные спирты	Свежеосаждённая взвесь гидроксида меди (II)	Интенсивная васильково-синяя окраска раствора
Фенолы	Раствор хлорида железа (III)	Красно-фиолетовая окраска раствора
Анилин	HCl , H_2SO_4	Растворимые в воде соли

Работа в группе Пользуясь данными таблицы 4.2, предложи химические реакции с видимым эффектом, с помощью которых можно различить вещества в следующих парах:

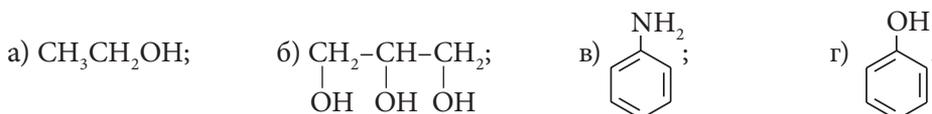
- а) этан и этен; б) этен и этин;
 в) этан и хлорэтан; г) бензол и толуол;
 д) этанол и этаналь; е) этанол и этан-1,2-диол;
 ж) пропаналь и пропан-2-он; з) муравьиная и уксусная кислоты;
 и) пропановая кислота и пропилформиат; к) фенол и анилин.

I. Экспериментальная задача по идентификации органических соединений

Пример 1. Определите содержимое 4 пробирок с различными веществами: этанол, глицерин, фенол, анилин.

Решение:

1. Напишем структурные формулы веществ:



2. Укажем характерные реакции для тех классов, к которым принадлежат данные 4 вещества (смотри в таблице 4.2).

3. Для одноатомных спиртов характерна реакция с металлическим натрием с выделением водорода, эта реакция также характерна для глицерина и фенола.

4. Качественная реакция на глицерин – взаимодействие с $\text{Cu}(\text{OH})_2$ с образованием интенсивной синей окраски (ни одно из других трёх веществ не реагирует с этим реагентом).
5. Анилин и фенол с бромной водой образуют белые осадки (2,4,6-триброманилин и 2,4,6-трибромфенол), однако только фенол даёт характерную красно-фиолетовую окраску с FeCl_3 .
6. Идентификация веществ осуществляется в следующем порядке:
 - а) получаем гидроксид меди (II), приливая 5%-й раствор NaOH к 5%-му раствору CuSO_4 , и разделяем его на 4 пробирки;
 - б) в каждую пробирку с $\text{Cu}(\text{OH})_2$ добавляем по 2-3 капли одного из 4 исследуемых веществ и хорошо перемешиваем смеси;
 - в) в одной из 4 пробирок с гидроксидом меди (II) наблюдаем растворение осадка с образованием синего раствора. Следовательно, в пробирке, из которой было добавлено неизвестное вещество, находится глицерин;
 - г) в 3 пробирки вносим по 2-3 капли 2%-го раствора FeCl_3 , затем в них добавляем по 2-3 капли одного из 3 оставшихся исследуемых веществ;
 - д) в одной из 3 пробирок наблюдаем появление характерной для фенола красно-фиолетовой окраски;
 - е) в каждую из 2 оставшихся пробирок с исследуемыми веществами добавляем 2–3 капли концентрированной H_2SO_4 . Только в одной пробирке образуется белый осадок гидросульфата анилина.



Работа в группе

1. С помощью известных реакций определите содержимое каждой из 4 пробирок, в которых находятся водные растворы следующих веществ: этиленгликоль, этиламин, анилин, хлорэтан.
2. С помощью известных реакций определите содержимое пробирок, в которых находятся: муравьиная кислота, уксусная кислота, этилацетат, ацетальдегид.

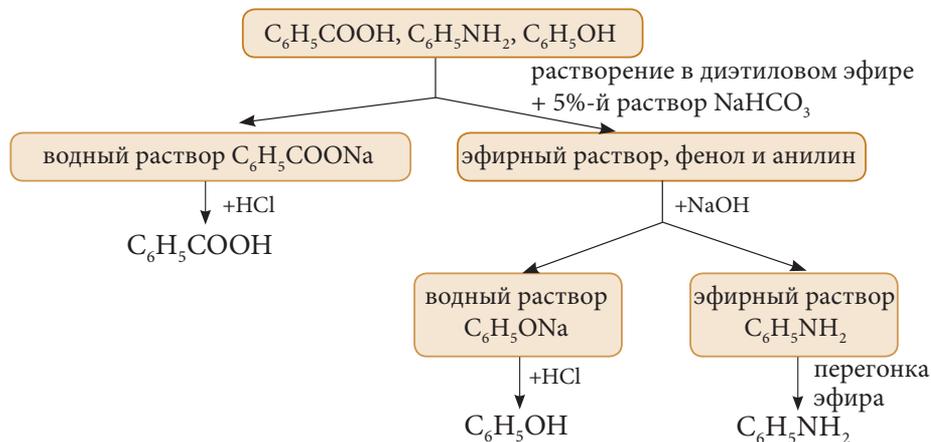
II. Экспериментальная задача по разделению веществ, находящихся в смеси

Все методы разделения двух или более веществ основываются на различиях в физических свойствах (физических констант): температура кипения, растворимость, адсорбционные свойства и др. Когда эти различия незначительны, применяют химические методы разделения. Суть этих методов заключается в том, что одно из веществ смеси превращают в его производное, и затем смесь разделяют. После разделения выделенное производное превращают в то вещество, из которого оно было получено.

Пример 1. Предложите метод разделения смеси, в которой находятся: бензойная кислота, анилин и фенол.

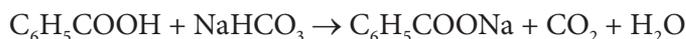
Решение:

- Для разделения применяют метод экстракции и обработка смеси кислотой или щёлочью: бензойная кислота и фенол обладают кислотными свойствами, анилин – основными. Для проведения экстракции применяют делительную воронку (стр. 25, рис. 1.15).
- Применяемые операции представлены на данной схеме:

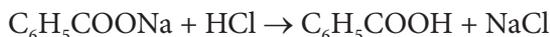


- Напишем уравнения реакций для процессов разделения:

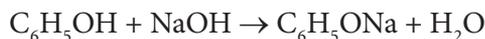
а) с раствором NaHCO_3 реагирует только бензойная кислота



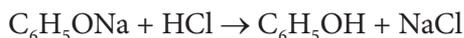
б) бензойную кислоту выделяют в чистом состоянии подкислением HCl :



в) к эфирному раствору, содержащему фенол и анилин, добавляют раствор NaOH . В водный слой переходит фенол в форме фенолята натрия:



г) фенол выделяют подкислением HCl :



д) анилин выделяют в чистом состоянии после удаления эфира перегонкой.

Творческое задание

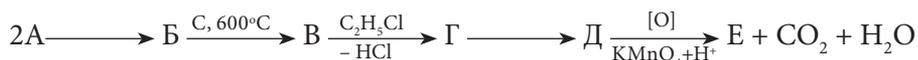
- Разработай схему разделения смеси фенола, анилина и уксусной кислоты, растворённой в диэтиловом эфире.
- Предложи схему разделения смеси уксусной кислоты и этилацетата на чистые компоненты.

Работа в группе Применяя экстракцию и методы, основанные на кислотно-основных свойствах, предложите последовательность операций для разделения следующих смесей:

- анилин, бензойная кислота, фенол (водный раствор);
- бензойная кислота, анилин, нитробензол, фенол (эфирный раствор);
- уксусная кислота, этиловый эфир уксусной кислоты, фенол (водный раствор).

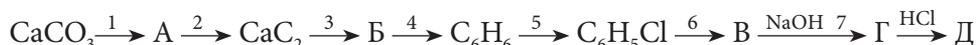
УПРАЖНЕНИЯ И ЗАДАЧИ ДЛЯ ОБОБЩЕНИЯ ЗНАНИЙ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

1. Предложи возможные структуры для углеводов, содержащих:
 - а) 1 sp^3 -атом углерода и 4 sp^2 -атома углерода;
 - б) только sp^2 -атомы углерода;
 - в) только sp -атомы углерода.
2. Напиши структурные формулы данных веществ и выбери из них гомологи (I) и изомеры (II) бута-1,3-диена:
 - а) 2,3-диметил-бутан; б) бута-1,3-диен; в) 3-метилпент-1-ин; г) циклогексан;
 - д) пента-1,3-диен; е) гекса-1,4-диен; ж) 2-метилбута-1,3-диен.
3. Укажи для пент-1-ина три гомолога и два изомера. Чем отличаются гомологи и изомеры?
4. Напиши для гепт-1-ена по одному изомеру: а) углеродной цепи; б) положения двойной связи; в) функциональный изомер.
5. Укажи, какие из данных соединений (а-и) могут присоединять хлор:
 - а) пропен; б) пропин; в) циклогексан; г) 1-хлорэтен; д) 1-хлорэтан;
 - е) бута-1,3-диен; ж) пропан-1-ол; з) уксусная кислота; и) винилацетат.
 Напиши уравнения соответствующих реакций и назови их продукты.
6. Опиши структурные различия и химические свойства бут-1-ена и изобутена.
7. Какие продукты получатся при присоединении воды к алкенам из предыдущего упражнения?
8. При окислении толуола действием $KMnO_4$ в кислой среде получается бензойная кислота. Что получится при окислении 1,2-диметилбензола и 1,4-диметилбензола?
9. Напиши структурные формулы 5 изомеров состава C_7H_8O , содержащих бензольное ядро.
10. Напиши схему реакций получения пропан-2-она из пропаналя, применяя неорганические реагенты.
11. Установи строение насыщенного алифатического карбонильного соединения, содержащего 27,58% кислорода. Напиши его функциональные изомеры.
12. Получи 2-хлорпропан из 1-хлорпропана.
13. Определи строение органического соединения, проявляющего следующие свойства: а) восстанавливает аммиачный раствор $AgNO_3$ до металлического серебра с выделением газа; б) реагирует с этанолом, образуя единственное органическое соединение с формулой $C_3H_6O_2$; в) выделяет водород в реакции с металлическим натрием.
14. Газообразный насыщенный углеводород А с плотностью $0,715 \text{ г/см}^3$ подвергли следующим превращениям:



Зная, что Е является важным мономером для получения пластмасс, установи строение веществ А-Е.

15. Напиши уравнения реакций следующих превращений:



4.4.

Обобщение теоретических знаний с практическим применением

Доказательством того, что в ходе изучения органических соединений ты освоил корреляцию: состав – строение – свойства – применение, является умение составить «Паспорт» органического вещества.

Пример 1. Составить «паспорт» вещества *этанол*.

Решение:

1. **Формула:** $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$, $M_r = 46$

2. **Состав:** а) качественный С, Н, О; количественный 52,17% С, 13,05% Н, 34,78% О.

3. **Классификация:** одноатомное алифатическое гидроксисоединение (спирт); общая формула $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$.

4. **Гомологи:** CH_3OH (метанол); $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ (пропан-1-ол).

5. **Номенклатура:** систематическое название: от название алкана с тем же числом атомов углерода добавлением окончания *-ол* – этанол

6. **Строение:** только простые σ -связи, sp^3 -гибридизация атомов углерода:



7. **Изомерия:** функциональная с диметиловым эфиром ($\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$).

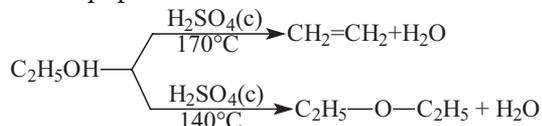
8. **Физические свойства:** жидкость с т. кип. 78°C , с характерным запахом и обжигающим вкусом. Смешивается с водой в любых соотношениях. Горит с выделением CO_2 и H_2O . Не проводит электрический ток.

9. **Химические свойства:**

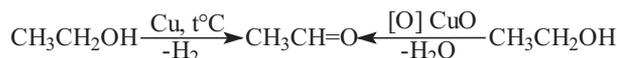
а) взаимодействует со щелочными металлами с образованием солеобразных веществ (алкоголятов), легко гидролизующихся с образованием гидроксида металла и исходного спирта:



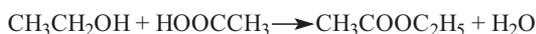
б) дегидратируется в присутствии концентрированной серной кислоты двумя путями: внутримолекулярно – с образованием этена, и межмолекулярно – с образованием диэтилового эфира:



в) дегидрируется и окисляется с образованием этанала:



г) с минеральными и органическими кислотами образует сложные эфиры:



д) горит голубоватым пламенем.

10. Применение: используется в химической промышленности и фармацевтике, для консервирования анатомических препаратов, в парфюмерии и пищевой промышленности.

Пример 2. Прочитай текст о корреляции: структура – применение – распространение в природе. Напиши общие формулы органических веществ, укажи класс, к которому они принадлежат, и свойства, благодаря которым их применяют.

В графите и алмазе,
Везде царствует углерод.

А где есть углерод,

Тут как тут и водород.

Атомы, взявшись за руки,

Образовали хоровод:

Линейный, разветвлённый, кольцевой,

Породив огромные образования –

Углеводороды, называемые:

Алканами, алкенами, алкадиенами,

Циклоалканами, аренами.

Но и другие элементы,

Органогенными названные,

Крепко с углеродом связавшись,

Создали классы, семейства и ... королевства,

Отличающиеся по чётким признакам:

Одни с галогеном, азотом и даже кислородом –

С одним, двумя, а то и тремя.

А названия их всем известны:

Галогенопроизводные, спирты, фенолы,

Амины, альдегиды и кетоны,

Карбоновые кислоты и сложные эфиры.

Некоторые из них образуют полимеры,

А другие годятся на духи и эссенции,

На динамит, красители и мыло.

Честно я Вам говорю,

И это так интересно!

Индивидуальная творческая работа

Сочини несколько оригинальных рифмованных строф о научных понятиях и явлениях в органической химии. Прочитай их своим соученикам и сохрани в своём портфолио по органической химии.

Создание творческого портфолио

Портфолио содержит письменные и практические результаты, полученные учеником, творческие проекты, самооценки после освоения учебных тем и заданий из изучаемой дисциплины. Также в него могут быть включены: стихи, музыкальные произведения, загадки на научные темы по химии, работы для обобщения полученных знаний, кроссворды и т.д.

Для создания творческих работ вам предоставляется свобода выбора темы, цели, содержания и т.д. В *таблице 4.3* предложены некоторые темы для таких работ и некоторые предложения о проблемах, которые могут быть обсуждены по каждой теме. В отдельной колонке – рекомендуемые библиографические источники, содержащие сведения по данному вопросу (учебники, монографии, журналы и некоторые сайты).

Работа над проектом

Выбери одну из следующих тем, предложенных для работы над проектом. Выступи с рефератом перед своими коллегами. Организуй дискуссию по выбранной теме.

Таблица 4.3. Темы для работы над проектом

№ п/п.	Тема реферата	Проблемы, которые следует обсудить	Рекомендуемая библиография
d1.	Нефть и уголь – источники органического сырья.	– состав воздуха; – природные и рукотворные источники загрязнения; – последствия загрязнения воздуха; – возможности предупреждения	Учебники по химии: Неницеску К. Д., «Органическая химия» – том I и II, Бухарест, 1980; Сайты: http://www.cco.ro/ http://ro.wikipedia.org/wiki/Petrol
2.	Применения полимеров и пластмасс в повседневной жизни.	– понятия о мономере и полимере; – получение пластмасс; – области применения; – проблема утилизации полимеров; – обозначения упаковок из пластмасс.	http://www.referatele.com/referate/chimie/online7/Masele_plastice
3.	Органическая химия – поставщик взрывчатых веществ.	– классы органических веществ со взрывчатыми свойствами; – синтез тротила (ТНТ); – учёные, внесшие вклад в получение этих веществ.	Pyrotechnics – the art of fire. (https://www.jyu.fi/kemia/tutkimus/orgaaninen/en/research/Pihko) – персональный сайт финского химика-исследователя.
4.	Плюсы и минусы отсутствия нефтехимической промышленности в Р. Молдова.	– нефтехимические исследования в Республике Молдова.	http://www.referatmd.com/geografie/industria-petrochimica
5.	Галогенопроизводные и их применение в различных областях	– получение галогенопроизводных в реакциях замещения; – их классификация; – инсектициды и гербициды на основе галогенопроизводных.	http://www.referat.ro/referate_despre/importanta_derivatilor_halogenati.html
6.	Фреоны – вещества разрушающие озоновый слой атмосферы.	– методы получения; – применение фреонов; – тетрафторэтилен как мономер; – "парниковый эффект" и нарушения климата и т. п.	http://facultate.regieline.ro/referate/chimie-organica/freonii-distrugetra-tului-de-ozon-245837.html
7.	Красители. Синтез азокрасителей. Пищевые азокрасители.	– методы получения анилина; – функциональные группы, обуславливающие цвет (хромофоры и ауксохромы)	http://www.referatele.com/referate/chimie/online2/Coloranti---Clasificarea-colorantilor-referatele-com.php http://www.obiectivdesuceava.ro/v2/sanatare/ue-a-intocmit-lista-colorantilor-alimentari-permisi-dar-cu-risc-pentru-sanatare/ N. Barbă, C. Tărăbașanu-Mihăilă, A. Zadorojnăi, S. Chercheja „Coloranți organici”, Chișinău, 2004, CEP, USM.
8.	Эссенции и духи на основе сложных эфиров карбоновых кислот.	– реакции этерификации; – физические и химические свойства сложных эфиров.	http://www.referat.ro/referate/Esentesi_parfumuri_2436.html
9.	Курение и рак.	– химический состав табака и табачного дыма; – меры борьбы с курением и его профилактика; – статистические данные о числе курильщиков среди взрослого населения.	Melnic B., Țăbără C., Duca Gh., „Chimia, Stresul și Tumoarea”, Editura „Universul”, Chișinău, 1997
10.	Алкоголь и рак.	– статистические данные о количестве алкоголя, употребляемого населением Республики Молдова.	Ionescu A., Barabaș N., Lungu V., „Ecologia și protecția mediului”, Călimănești, 2002